TRATTATO

DI

CHIMICA.

TRATTATO

DI

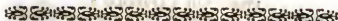
CHIMICA

APPLICATA ALLE ARTI

DEL SIGNOR

DUMAS.

VOLUME QUINTO.

MILANO,
VEDOVA DI A. F. STELLA E GIACOMO FIGLIO
M.D.CCC.XXXIX.

TRATTATO

DI CHIMICA

APPLICATA ALLE ARTI.

LIBRO VIII.

2901. Tende questo libro a far conoscere le sostanze organiche considerate sotto un aspetto semplicemente chimico. È difficile assunto scrivere di tali corpi in un momento che sempre nuove scoperte e cambiamenti sorgono in questo ramo delle nostre cognizioni. Non potremmo dunque stabilire se non se classificazioni provvisorie, e se penetrando nei penetrali ancora oscuri della scienza, posiam di quando in quando per antiveggenza o per approssimazione dedurne alcun che, a null'altro questo si riduce se non ad un dato opportuno a stabilire l'attenzione dei giovani chimici che desiderano argomenti di studio e di ricerche.

Col nome di sostanze organiche voglionsi significare le materie chimiche definite o *edotte*, già formate negli esseri organizzati o che da esse derivano in virtù di modificazioni che ogni dì più impariamo a variare.

Le quali materie sono *edotte* quando godono le proprietà di cristallizzarsi regolarmente o di formare combinazioni cristallizzabili, non che quando possedono la facoltà di volatilizzarsi ad un punto fisso.

In generale tali materie si dividono in

Binarii { Carburi d' idrogeno.
Ossidi di carbonio.
Azoturi di carbonio.

Ternarii { Ossi-carburi d'idrogeno.
Carbo-azoturi d'idrogeno.

Quaternarii = formati di carbonio, d' ossigeno, di azoto e di idrogeno.

Talvolta a questi elementi altri si aggiungono, il solfo, a cagion d'esempio, il fosforo, il cloro, ec.

2902. Nel dar la storia di queste materie *edotte* che formano essenzialmente la chimica organica, è difficile il non invadere alcun poco il dominio della fisiologia vegetabile o animale, alle quali esclusivamente si spetta la storia di tutte le sostanze organiche, come il legno, la fibrina ec., che agli occhi del chimici difettano dei caratteri essenziali più sopra additati.

Essendo ormai considerevolissimo il numero delle sostanze organiche, noi rispetto alle sostanze organizzate non ci perderemo in particolari inopportuni al nostro argomento.

Oltre le materie organiche propriamente dette, molte modificazioni si danno che derivano dagli effetti dei nostri diversi agenti, e che consideriamo ancora siccome organiche. Nello stabilire i limiti entro i quali questo libro deve aggirarsi, noi poniamo che una materia organica va sempre considerata per tale, sino a tanto che non venga convertita in carbone, ossido di carbonio, acido carbonico, idrogeno carbonato, azoto, ammoniaca, ossido d'azoto o acqua. Nel terzo capitolo poi di questo libro si troveranno considerazioni generali risguardanti siffatte definizioni, le quali per certo non sono assolute: che se nella mia opera ho distinte le materie organiche dalle inorganiche fu perchè lo stato della scienza non consente assegnare a quest'ultime il posto preciso che dovrebbero occupare. Dalla separazione quindi che hò stabilita fra esse, non bisogna già inferire che sieno realmente per loro intima natura distinte.

Quanto s'ha di più generale rispetto a queste materie organiche, risguarda la loro analisi, la determinazione del loro peso atomico e la ricerca delle formole razionali che ne rappresentano la natura e le proprietà. Esporremo ne' primi capitoli del presente volume i fatti generali relativi a queste diverse indagini.

CAPITOLO PRIMO.

ANALISI ELEMENTARE DELLE MATERIE ORGANICHE.

2903. Diciamo elementare quell'analisi che ne fa conoscere la natura e la proporzione esatta degli elementi di cui una sostanza organica si compone.

Sol dopo lunghe indagini, fu un tale importante pro-

blema compiutamento e praticamente risoluto. Il processo ora usato consiste nell'abbruciar la sostanza col mezzo dell'ossido di rame, sì da ridurne il carbonio in acido carbonico e l'idrogeno in acqua. Quando è azotata, si raccoglie l'azoto in istato di gaz, e l'ossigeno contenuto nella sostanza è rappresentato dall'eccesso di peso di questa sul carbonio, l'idrogenio e l'azoto riuniti.

Descriveremo accuratamente i processi adoperati ad ardere la materia, a dosar l'acqua, l'acido carbonico e l'azoto.

2904. Dovendo la combustione della materia eseguirsi per via dell'ossido di rame, bisogna essere assai riccamente proveduti di questa sostanza: i chimici si son dati qualche pensiero dei diversi metodi che possono somministrarne in istato puro e più opportuno al buon esito della operazione.

Le ricerche del signor Berzelius provarono come l'ossido di rame possa ritenere abbondantemente di quegli alcali che servirono ad operare la sua precipitazione, e però bisogna evitare ogni procedimento col quale l'ossido fosse a contatto d'una sostanza alcalina fissa, ed è noto inoltre che l'ammoniaca non può essere adoperata come reattivo. Rimangono adunque come facili processi l'ossidazione diretta del rame, la decomposizione per via del fuoco del fosfato, del nitrato o del carbonato di questo metallo.

L'ossidazione del rame può operarsi sui bruscoli, le limature, le sfogliature a tornio di questo metallo. Ponesi il rame spartito nella muffola di un forno a coppella e vi si lascia per qualche ora. Si polverizza all'uopo la materia in un mortaio di bronzo, e per via d'opportuno vaglio si separa l'ossido staccato dalle cupree lamelle che non hanno subito ossidazione. Queste un'altra volta cimentate nella muffola somministrano una nuova quantità d'ossido. Così preparato l'ossido di rame è duro coerente, denso, difficilmente riducibile, mal combinabile colla materia organica e tale che per la combustione esige un calor rosso. E però quantunque tutte le analisi possano eseguirsi con questa specie d'ossido, sarà buon consiglio non adoperarlo nei mescugli quando si tratti segnatamente di materie di difficile combustione.

Un altro modo di procurarsi direttamente l'ossido di rame consiste nell'ardere il residuo metallico della distillazione del verderame; questi acetati lasciano, come ognun sa, un residuo metallico polverulento e combustibile tanto

che basta toccarlo con un carbone acceso, perchè s' infuochi come l' esca. La combustione va qua e là progredendo, e l'ossidazione si troverà compiuta operando su piccole dosi, ove abbiasi avuto cura di rimovere pian piano la massa durante la sua ignizione. L'operazione si eseguisce in grande in un tegame che si riscalda a rosso per mantenere la combustione. Quando par terminata rimane però ancora molto metallo frapposto al suo ossido. Si dispone a strati il mescuglio in un crociuolo, spruzzando ogni strato con acido nitrico, e si riscalda poco a poco il crociuolo sì che la materia riesca incandescente e più non ne esali il menomo vapore. In siffatto modo preparato può quasi ritenersi che l'ossido di rame non abbia subito un' azione di fuoco forte come la prima. E però è assai meno duro, meno coerente, e la sua riduzione quindi più facile.

Può dunque essere adoperato nelle combinazioni anche quando si tratta di corpi poco combustibili. L' ossido proveniente dalla decomposizione del solfato di rame per via del fuoco differisce pochissimo dal precedente quanto allo stato di divisione ma è meno riducibile. Del resto la sua preparazione vuol molta cura a scansare la presenza del sottosolfato di rame, e quella del fosforo che può formarsi ove alcuni gaz carburati penetrino nel crociuolo. Non credo convenga attenersi a questo processo di preparazione.

Il nitrato di rame decomposto dal fuoco in un crociuolo di terra dà un ossido leggerissimo e di bonissimo uso. Ma quest' ossido sarebbe quasi sempre unito col sottonitrato se non si avesse cura di rompere i pezzettini che presenta e di calcinarli una seconda volta quando vi si scorgano alcune screziature verdastre. In ogni caso questa seconda calcinazione sarà sempre utile, e quest' ossido è il migliore di tutti per i mescugli quando si analizzano materie difficili ad ardersi. Ma se si volesse adoperarne per sostanze ricchissime di carbone o d' idrogeno il mescuglio arderebbe bene spesso tutto ad un tratto come una polvere che salta. I gaz sviluppati troppo sollecitamente sarebbero impuri, potrebbesi raccoglierli solo con difficoltà e mal riescirebbe l'operazione. La qual circostanza deriva dall' essere questa varietà d' ossido molto divisa, facilissimamente riducibile, e dal ridursi realmente con incandescenza, sia nell'idrogeno puro, sia col carbone, sia finalmente in ogni vapor combustibile, per modo che la reazione propagasi con infrenabile rapidità. Tale in-

conveniente può peraltro affatto impedirsi, avendo cura di riscaldar l'ossido a rosso per una buona mezz'ora o tre quarti d'ora. Diventa così più coerente e meno riducibile.

Le operazioni che risguardano l'ossido proveniente dal nitrato possono pure applicarsi a quello che si ottiene dal carbonato con la calcinazione. Quest'ossido si adopera del resto ben di rado, perchè temesi, e a buon dritto, che una lavatura imperfetta non lasci residui del carbonato di soda che ha giovato a precipitarlo.

Si possono quindi e si devono anzi aver in pronto, quando si vogliono eseguire molte analisi organiche i quattro seguenti prodotti che si ha cura di conservare in una boccia smerigliata, ove chiudonsi ancor caldi: 1.° bruscoli di rame ossidati coll'arroventatura nella muffola; 2.° la polvere proveniente dalla stritolatura in un mortaio di bronzo; 3.° l'ossido formato dalla combustione del residuo dell'acetato di rame; 4.° ossido formato dalla decomposizione del nitrato. Ripetiam qui poter bastare uno solo di questi ossidi, ma che però si vantaggia in tempo avendoli tutti, perchè al primo esperimento si vede subito qual sia il più opportuno alla perfetta combustione della materia.

Oltre l'ossido di rame, volendosi analizzare una materia azotata, è necessario ancora del rame metallico destinato a decomporre l'acido iponitrico, il deutossido o il protossido d'azoto che nascer potrebbero al momento della decomposizione. A procacciarsi il rame metallico allo stato conveniente, bisogna arroventar bene i bruscoli di rame, poi metterli in un tubo che si adatta ad una sorgente di idrogeno secco. Quando l'aria dei tubi sia espulsa dall'idrogeno, si scalda il tubo a rosso e la superficie dei bruscoli si riduce. Sendo tutto il rame tornato allo stato metallico, si toglie il fuoco e si continua a sviluppar dell'idrogeno sino a che il tubo sia raffreddato. Si chiude poi questo rame per tal modo preparato in una boccia smerigliata ben asciutta.

È facile spiegare i motivi che rendono necessaria la descritta preparazione: i bruscoli di rame sono intrisi d'olio e di polveri organiche che bisogna distruggere coll'arroventatura. La riduzione coll'idrogeno diventa quindi necessaria a riprodurre il rame metallico. Del resto questa preparazione offre un altro vantaggio. Ossidando profondamente la superficie dei frammenti di bruscoli, e riducendone poi l'ossido formato, se ne ottiene

un prodotto poroso, che offre molta superficie ai gaz ossidati che voglionsi distruggere senza perdere il vantaggio che presentano i bruscoli, i quali mai non ostruiscono i tubi stipandosi soverchiamente nel loro interno.

Sarebbe cosa difficile e noiosa il procurarsi nuove materie per ogni nuova analisi. Prova l'esperienza che questo eccesso di precauzione non è necessario. Terminata una combustione, basta rompere il tubo adoperato ad effettuarla, ritirarne le porzioni di rame che han conservato tutto il loro splendore metallico, e che possono servire di nuovo. Il resto, rame ed ossido, è posto in un crociuolo coll' aggiunta, ed anche senza, dell' acido nitrico riscaldato a rosso, rimestato bel bello con una verga di ferro, poi chiuso in una boccia a smeriglio. È un ossido adattissimo a nuove analisi.

2905. Il miscuglio che vuolsi analizzare deve essere collocato in un tubo di vetro, chè mal riescirono i tentativi, per sostituirvi dei tubi metallici. Vedremo del resto potersi conciliare il vantaggio della resistenza al fuoco dei tubi metallici con l'altro che presentano i vitrei di lasciare scorgere il processo della decomposizione, e, sendo cattivi conduttori del calorico da poter essere scaldati a rosso ad un punto qualunque della loro lunghezza, senza che le parti vicine partecipino di questa elevazione di temperatura.

Ma non tutti i tubi di vetro sono opportuni a siffatto genere d'analisi; vogliono esser tali da potere resistere ad un rosso pronunciatissimo, il che esclude ogni varietà di vetro bianco. I tubi di vetro verde sono adattatissimi, non si rompono mai, resistono al necessario calore, rendono facili e sicure le analisi che in altri tubi di vetro bianco potrebbero difficilmente eseguirsi. Devono avere questi tubi un 10 o 12 millimetri di diametro e 40 o 50 centimetri di lunghezza; si agguaglia colla lima l'orlo interno delle estremità aperta del tubo per impedire ogni alterazione nella superficie del turacciolo che deve adattarvisi. L' estremità chiusa viene arrotondata o ridotta in punta secondo che vuolsi misurare o pesar l'acido carbonico. Nell' ultimo caso la punta è ridotta sulla direzione delll' asse medesimo del tubo, ovvero disposta a 45.° di inclinazione.

I tubi di vetro attraggono l'umidità dell' aria, di cui si dispone un leggiero strato alla loro superficie interna. Quando vuol servirsi d' un tubo bisogna dunque riscaldarlo o disseccarlo soffiandovi entro.

2906. In generale per ottenere le combustion regolare d' una materia organica bisogna collocare dell' ossido di rame in fondo al tubo per un' altezza di quattro centimetri, portarvi poi il mescuglio che occupa cinque o sei centimetri, coprir questo d' una quantità d' ossido sufficiente ad empire il tubo quasi d' altri tre centimetri quando la materia da analizzarsi non sia azotata. Se contiene dell' azoto si mettono sul mescuglio sedici o venti centimetri d' ossido, poi otto o dieci centimetri di rame metallico, lasciando sempre il tubo vuoto per una lunghezza di quasi tre centimetri.

Alcuni chimici reputano conveniente adoperare l' ossido di rame polverizzato e per unirlo alla materia e per empirne il tubo: ma in tal caso i gaz che si sviluppano non trovano un facile sbocco sollevando la massa pulverulenta e spingendola come uno stantuffo al di fuori del tubo di combustione. Per evitare tale inconveniente, consigliano collocare nell' asse del tubo un filo di rame, lungo il quale si sviluppano i gaz. Per tal modo si ripara certo all' inconveniente menzionato, ma si perde anche tutto il vantaggio che offriva la massa di ossido puro sovrapposta al mescuglio che trattasi di decomporre. Questa è destinata a distruggere i residui di ossido di carbonio o d' idrogeno carbonato che lascia una combustione imperfetta, ed è chiaro che aprendo una via al gaz si annulla l' effettó della quasi totalità dell' ossido di rame. La stessa riflessione deve far abbandonare il processo che consiste ad aprire un passaggio al gaz, collocando il tubo orizzontalmente e leggermente battendolo sì da costringere l' ossido per tal modo a lasciar un piccolo spazio nella parte superiore del tubo e in tutta la sua lunghezza.

Ho esperimentato diversi metodi, e comechè si possano ottenere buoni risultamenti, quando si tratta di materie facili ad analizzarsi, credo poter accertare che nelle analisi difficili dan luogo facilmente a fortissimi errori, sendo la combustione sovente imperfetta. Per verità egli è facile sapere se una materia sia o no perfettamente bruciata, ma egli è certo per altro che tali procedimenti esigono straordinarie sollecitudini e presentano probabilità di pessimo esito che sarà bene evitare.

Mi par ragionevole lo spartire la massa d' ossido di rame per via di una quantità di bruscoli di rame ossidato, capace di aprire ai gaz un passaggio facile, perchè questi insinuandosi in tutti i vuoti si mettono in rapporto con la totalità dell' ossido.

Però, in fondo al tubo, pongo dell'ossido diviso da questi bruscoli, e suvvi la miscela nello stesso modo divisa, quantunque in piccolissimo grado, dalla medesima materia: finalmente l'ossido ancor sovrapposto è pure diviso da bruscoli arroventati. Così disposto il tutto offre una spugna d'ossido permeabile ai gaz in ogni sua parte, e le operazioni, si può dirlo, sortono sempre un buon esito in quanto concerne l'intera combustione delle materie che si tratta d'analizzare.

2907. La maggior difficoltà che possa incontrarsi nella analisi organica deriva da una combustione mal fatta, che somministra dei gaz carburati, dei vapori bituminosi, degli ossidi di azoto od anche dell'ammoniaca. Non conosco che un modo certo di evitar sempre questi inconvenienti, o almeno d'attenuarli al punto di renderli quasi nulli. Consiste nel costringere i prodotti della combustione a passare attraverso d'una colonna più o meno lunga di rame o d'ossido di rame, portati ad un alto calor rosso, ben inteso che si varia la lunghezza della colonna al variare della attitudine alla combustione della sostanza. Le proporzioni più sopra determinate bastano in ogni caso. Ma siccome sarebbe difficile il mantener questa parte di tubo nello stato di incandescenza durante le operazioni senza sformarlo, è cosa più comoda investirlo d'un inviluppo di fogliette di metallo fino o meglio di polvere di rame. Le foglioline un po'spesse servono a tre o quattro operazioni, e la polvere di rame ad un numero maggiore. Questo inviluppo difende sì bene il tubo da potersi senza timore far salire la temperatura alla incandescenza per tutta la durata della combustione, per quanto lentamente venga l'operazione eseguita.

2908. La maniera di scaldare il tubo ha sì gran parte sull'esito delle esperienze ch'egli è necessario far uso d'un fornello in particolar modo disposto.

Io adopero un fornello lungo di terra, come quello di cui si valgono le stiratrici per scaldare i loro ferri. I fori che per lo più dan aria devono essere al contrario turati con argilla, e la cavità che serve a contenere i carboni, empita di cenere sino al livello degli orli. Una griglia di fil di ferro posa sul letto delle ceneri, munita di otto o dieci archi di fil di ferro forte che servono a reggere il tubo un quattro centimetri al disopra della griglia.

Questo fornello presenta il vantaggio di somministrare con tutta la voluta esattezza un calore eguale e limitato

ai punti che si vogliono riscaldare. Non v'è pericolo nè di contrarie correnti d'aria, nè di disperdimento delle pareti, sicchè per moderare una decomposizione troppo rapida basta ritirare il pezzo di carbone che ne è la causa, e l'andamento dell'operazione si fa subito regolare.

2909. Bisogna mantenere e stabilire alcune regole pratiche sul modo di portar la sostanza da analizzare nel tubo di combustione. Questo metodo deve di fatto variare a norma che la sostanza è solida, liquida, fissa assai o volatilizzabile.

Se trattasi di materia solida, bisogna pesarla e portarla immediatamente in un mortaio d'agata asciutto ed anche caldo, se la qualità della materia lo permette, il che quasi sempre succede; la si polverizza con l'ossido di rame proveniente dal nitrato che bisogna adoperar caldo se si può. Si evita respirando di fiatar sul mescuglio per non introdurvi della umidità. La materia è bentosto ridotta in polvere minutissima e il mescuglio può quindi essere versato nel tubo. Allora soltanto vi si aggiungono parecchi bruscoli di rame destinati a dividerla, i quali adoperati caldi spogliano la polvere di ogni accidentale umidità, e mescolatili alquanto, con la polvere stessa si trasporta poi il tutto nel tubo. A tal fine si pone la mistura sur una foglia di argento tagliata a foggia di carta che si fa passare nel tubo e che ha già ricevuto alcuni centimetri d'ossido di rame commisto a bruscoli arroventati.

Certe materie, comechè solide, son tanto volatili da essere inutilissima cosa il mescolarle con l'ossido di rame, chè fino dalla prima impressione di fuoco distillerebbero, il mescuglio si troverebbe distrutto, e però sarebbe fatica perduta. La cânfora, la naftalina ed altri corpi appartengono a questa classe. Basta allora pesar dei frammenti che si fanno cadere nel tubo alternativamente con porzioni di ossido di rame proveniente dal nitrato diviso da bruscoli arroventati.

Quando si tratta di liquidi poco o nulla volatili si possono pesare in un vasetto di porcellana e versarvi al disopra l'ossido di rame fino che tostó li assorbe. Con un pestello di agata si tritola la mistura e vi si aggiungono poi come al solito bruscoli ossidati; tutto quindi si versa nel tubo.

Se il liquido è volatile, senz'esserlo molto, come a cagion d'esempio, l'etere ossalico, l'essenza di trementina, e in generale se bolle al disopra dei 120 gradi e al di

sotto dei 300, è necessario evitare la riduzione in polvere all' aria che produrrebbe perdita quando l' ossido fosse caldo e lascerebbe a questo il tempo di caricarsi di umidità adoperato a freddo. Si pone in tal caso il liquido in un tubetto aperto alla estremità e che può entrare in un tubo di combustione. Si immette il piccolo tubo nel grande, quando questo abbia già ricevuto alcuni centimetri d' ossido misto con bruscoli. Si versa al disopra del piccolo tubo dell' ossido in polvere tanto per empirlo quanto per circondarlo di esso, poi si aggiunge come al solito, la mistura d' ossido e di bruscoli per empir il tubo maggiore.

Se si tratta finalmente della analisi di una sostanza volatilissima, come l'alcool, l'etere, il liquor olandese, ec. bisogna pesarla in una ampolla a punta aperta. Si mettono in fondo al tubo due o tre centimetri d' ossido e di bruscoli ossidati e presa l' ampolla dalla bilancia appena pesata la si fa cadere nel tubo colla punta verso il fondo. Si aggiunge un po' d' ossido secco e freddo al di sopra, poi il miscuglio ordinario che può essere introdotta più o meno caldo secondo la natura del liquido.

2910. E però nella disposizione del tubo per una materia non azotata si possono distinguere tre regioni, e quattro ve ne sono per una azotata. Partendo dalla estremità chiusa si ha uno strato d' ossido, il mescuglio o il tubo che contiene la materia, un nuovo strato d' ossido e finalmente uno strato di rame metallico se la materia è azotata.

Questi strati diversi devono essere riscaldati con un ordine determinato. Si colloca il carbone che deve ben essere acceso, ma non produr fiamma, primamente dalla parte aperta del tubo che poco a poco si circonda di carboni ardenti a tre centimetri del mescuglio o della materia. Si aspetta allora che il tubo sia ben incandescente, e si mantiene in questo stato fin che dura la combustione, aggiungendo carboni rossi a misura del bisogno.

Quando la porzione di tubo circondata da foglioline di fino metallo è ben rossa si portano due o tre carboni intorno alla parte sottile del tubo cioè alla estremità turata. Si impedisce così che per distillazione la materia o i prodotti della decomposizione si condensino quando segnatamente si analizzano sostanze volatili, dal che deriverebbe una grande inconveniente. La materia una volta confinata in questa parte angusta vi sarebbe ritenuta dalla capillarità sì da rendere impossibile ogni eva-

porazione regolare. Ne uscirebbero buffi di vapore che non permetterebbero una esatta combustione. Si scansa questo inconveniente munendo, come si è detto, il fondo del tubo d'ossido puro e mantenendolo caldo, prima che la combustione incominci.

Le cure necessarie a prestarsi variano con la natura dei prodotti analizzati. Se è una materia solida od un liquido poco volatile, si porta del carbon rosso vicino alle porzioni attaccate alla foglia di metallo fino, e colla norma della produzione del gaz carbonico che deve essere lenta e regolare, se ne rimette dell'altro, poco a poco accostandosi alla estremità del tubo. Dacchè una parte del mescuglio cessa di somministrare del gaz vi si accostano i carboni in modo da scaldare a rosso questa porzione di tubo. Per tal maniera quando la decomposizione è compiuta il tubo è incandescente in tutta la sua lunghezza.

Quando si analizza un liquore volatilissimo, racchiuso conseguentemente in un'ampolla, devesi questa disporre in modo da essere distante circa un dieci centimetri egualmente e dalle foglioline e dalla porzion sottile del tubo. Diventa facile allora far bollire il liquor nell'ampolla, sì da interamente vuotarlo senza che la decomposizione sia cominciata. Basta accostare un carbon rosso al punto occupato dal corpo dell'ampolla. Il liquore è assorbito dall'ossido vicino alla punta, ed è poi facilissimo operarne la decomposizione. Si porta a rosso poco a poco l'ossido situato davanti al liquido, e tosto questo da sè medesimo si volatilizza e decompone. Ad un bisogno si postano o si avvicinano i carboni al punto occupato dal liquore, colla norma dello sviluppamento del gaz.

2911. Da quattro indizi può argomentarsi se la combustione è ben operata: il presentarsi dei gaz offuscati da vapori bituminosi; il loro sapore bene spesso empireumatico, quantunque sieno chiari e trasparenti: un deposito di carbone su le porzioni d'ossido ridotto che avvicinano la materia, finalmente la lentezza con cui termina l'operazione, quantunque tutto il tubo sia incandescente.

Descriveremo in poche parole alcuni particolari che si notano in tali accidenti.

Quando si sommettono all'analisi prodotti di facile combustione, come in generale tutti i corpi che non contengono molto carbonio od idrogeno, questi accidenti non si presentano. Nel caso contrario una parte della materia arde, ma l'altra prova una vera distillazione

che dà origine a vapori oleosi ricchissimi di carbone e di idrogeno, e dotati di una tensione forte abbastanza da restar uniti al gaz carbonico in tutto il suo passaggio attraverso il tubo. Egli è facile comprendere che questi vapori per tal modo disseminati nel gaz, diventano ben più difficili ad ardere e di rado tanto copiosi, quando si prendono le indicate precauzioni, da dare un calcolabile prodotto condensato.

Ma egli è certo che quando i tubi son troppo corti e la temperatura troppo bassa, si ottengono bastanti vapori da produrre alcune goccioline oleaginose nelle parti fredde dell' apparecchio. Bisogna lasciare ogni analisi che induca un tale inconveniente. Dicasi altrettanto delle esperienze che hanno somministrato gaz nebulosi: le cagioni sono le medesime, e con le precauzioni indicate, non mi è accaduto alcun sinistro di questa natura che in due o tre al più fra parecchie centinaia d'esperimenti.

Ma se tali imperfettissime combustioni possono facilmente evitarsi, non oserei dire altrettanto di quelle pur difettose, quantunque in minor grado, che senza somministrar olio o vapori bianchi danno gaz empireumatici. Questo accidente è frequentissimo nelle analisi dei corpi fortemente carbonati o idrogenati. I gaz offrono un sapor d'empireuma facile a distinguersi, comechè debole sia la porzione di materia sfuggita all'analisi. E però il miglior modo di tener dietro all' andamento della combustione consiste nel fiutare il gaz. Questo carattere quando si presenta, deve indur maggiori cure nella disposizione delle esperienze. L'errore indicato però, bisogna confessarlo, è bene spesso trascurabile. Uno o due milligrammi di sostanze empireumatiche bastano a dare un sapore al gaz, ma non modificano notabilmente il risultamento delle analisi. Per altro è bene ripetere le esperienze sino a che ogni sapore sia sparito.

2912. Bene spesso accade che una parte di carbone sfugga alla combustione. Si scansa questo inconveniente pei corpi solidi unendoli intimamente con ossido fino e tenero: ma per le sostanze volatili non saprebbe trovarsi mezzo comodo e sicuro, proprio a impedire questo accidente, o almeno a farlo conoscere. In certi casi il carbone si vede in polvere nera sul rame ridotto, o sulla parete del tubo, in altri no. In questo ultimo caso credo che la inesattezza della analisi possa riconoscersi a caratteri patenti. Nella combustione ben fatta cessa lo sviluppo del gaz per così dire, tutto ad un tratto. Quando

v'ha deposito di carbone, questo sviluppo continua a lungo, quantunque il tubo sia incandescente, perchè il carbone si abbrucia come per una specie di cementazione. Non bisogna mai fidarsi d'un'analisi che offra questo carattere.

L'ulmina possiede in alto grado tale resistenza alla combustione. La si trova, ma per effetto d'una decomposizione prodotta dal semplice calorico, in certi olii o prodotti analoghi e segnatamente negli olii pesanti, cioè poco idrogenati quantunque carbonatissimi. Nei due casi, il solo rimedio che si possa indicare consiste nell'adattare ad un tubo a combustione un piccolo apparecchio che gli somministri del gaz ossigeno, terminata la combustione. Una bollicina che racchiuda del clorato di potassa fuso e sia adattata alla parte sottile del tubo è opportunissima a ciò. Si ha cura soltanto nel disporre a tal fine l'apparecchio di dare maggior forza del consueto alla punta, e di romperla regolarmente quando il tubo cessa di somministrare del gaz da sè medesimo. Lasciando il tubo incandescente, e producendo una corrente di gaz ossigeno si termina di abbruciare il carbone deposto.

Non vi sarebbero ragioni, nell'analisi d'un corpo, come l'acido ulmico, per non poter collocare anticipatamente il clorato di potassa in fondo al tubo: ma nell'analisi dei prodotti volatili si incorrerebbe nel rischio di detonazioni, che le più accurate sollecitudini nel trattamento del fuoco non bastano sempre ad impedire. Bisogna dunque evitare questa disposizione. Le circostanziate particolarità in cui entreremo, potranno certo bastare, ma si troveranno per maggior comodo alla fine del capitolo seguente alcuni esempi d'analisi che serviranno a riassumere i principii del metodo.

Esporremo adesso l'ordine da seguirsi per la determinazione di ciascuno degli elementi che possono incontrarsi in una materia organica.

2913. *Azoto.* Giova sempre cercare se una sostanza organica sia azotata; e la stessa esperienza potendo dare immediatamente la proporzione d'azoto, conviene farne la prova in maniera da dosar questo corpo.

In fondo a un tubo di vetro verde si introducono in *a* alcune gramme di carbonato di piombo ben puro e secco. Al disopra, in *b*, si mette l'ossido di rame insieme con qualche fogliolina. Vi si mescolano 2 o 3 decigrammi della materia da esperimentarsi con 10 o 12 grammi di ossido di rame, al quale si aggiunge un pizzico di bru-

scoli arroventati: si porta questa mistura in *c*. Al disopra si mette dell'ossido misto di foglioline arroventate in *d*, poi del rame puro in *e*. Si ravviluppa di laminette di metallo la porzione di tubo che corrisponde alle parti *e* e *d*, poi si attacca il tubo col mezzo d'un condotto in ragia elastica, all' apparecchio *h*, che porta un tubo di vetro *i* lungo trenta pollici, immerso in un vasetto pieno di mercurio. Si interpongono due diaframmi di laminette di metallo fino *f* tra il fornello e il condotto di ragia.

La tromba è munita di tre robinetti: ma un solo serve all'esperienza: gli altri restano costantemente aperti. Si comincia dall'aprire il robinetto *r*, veramente utile, e per mezzo della pompa si pratica il vuoto nell'apparecchio. Un indice di filo di ferro in forma spirale serve a contrassegnare il livello del mercurio. Si chiude il robinetto *r*, nè più si tocca l'apparecchio. Se in capo a un quarto d'ora il livello del mercurio nel tubo non ha variato, se ne conchiude che le commessure sono buone, e che si può procedere alla esperienza.

Si volge un po' il tubo, si riscalda una porzione di carbonato di piombo col mezzo d'una lampada ad alcool, sino a che l'acido carbonico sia sviluppato. Per il che si espellono i residui d' aria lasciati dalla tromba, e ponendo in una campana il misto gazoso, può presso a poco conoscersi la quantità d'acido carbonico prodotta. Bisogna raccogliere circa cinquanta centimetri cubici di acido carbonico per espellere tutta l'aria rimanente. Ne faccio sviluppare ordinariamente 200 o 300, e talvolta anche il doppio, quando si tratta, a cagion di esempio, di materie leggerissimamente azotate, e nelle analisi delle quali vuolsi scansare il più piccolo errore.

Dopo questa operazione, ritenendosi l'apparecchio come perfettamente purgato d'aria, si procede alla decomposizione delle materie, e prima di tutto si colloca sul bacino una campana graduata con entro 30 o 40 centimetri cubici d' una dissoluzione di potassa caustica a 45° dell'areometro di Baumè, in cui il tubo a gaz è diligentemente infisso.

Si riscalda a rosso il tubo in *e*, poi in *d*, e quando è ben incandescente si comincia a riscaldare il misto in *c*. I gaz sviluppati arrivano nella potassa, l' acido carbonico si assorbe, e il gaz azoto si raccoglie alla sommità. Si termina la decomposizione, prendendo cura che lo sviluppo del gaz sia lento e regolare; compita la quale si trasportano alcuni carboni vicino alla porzione *b* poi

in *a*. Talvolta accade che alcuni prodotti volatili vengano a condensarsi in *b*, e sono generalmente prodotti azotatissimi, perchè vedesi allora la proporzione d'azoto rapidamente aumentata nella campana. Quando tutte le parti del tubo che racchiudono ossido di rame sono incandescenti, procedesi alla decomposizione dello stesso carbonato di piombo, e se ne fa così sviluppare dell'acido carbonico per pulir l'appareechio in dieci o quindici minuti, nel qual periodo di tempo tutto l'azoto è raccolto nella campana.

Si agita poi a lungo la campana per coadiuvare l'assorbimento degli ultimi residui d'acido carbonico, e quando il volume del gaz sembrasse costante, si trasporta il provino in una campana piena di acqua, sì da sostituire l'acqua al mercurio ed alla potassa che vi si trovano. Si misura il gaz, e tenendo conto del vapore acqueo della temperatura e della pressione se ne ha il peso.

Può certo un tal metodo bastare a calcolar l'azoto con sufficiente precisione negli attuali bisogni della chimica organica. Potrebbe soggiungersi, anzi esserne il risultato assoluto, se indipendentemente dagli errori possibili nella misura del gaz, non rimanesse qualche incertezza sulla combustione. L'azoto può produrre dell'ammoniaca, degli ossidi d'azoto, e formansi talvolta anche dei gaz carburati non assorti dalla potassa. Tali errori spariscono se la combustione è lenta e il tubo fortemente riscaldato.

E però devesi aver cura di sperimentare con le carte di curcuma e di tornasole l'acqua condensata all'ingresso del tubo di combustione. Dobbiam pure accertarci, coll'aggiunta d'un po' d'aria, se il gaz azoto non contenga deutossido d'azoto. Aggiungendo dell'idrogeno e dell'ossigeno e producendo la denotazione, si avrà dell'acido carbonico ove contenga dei gaz carburati, e tal prova non deve essere trascurata.

Con un po' di pratica si otterranno sempre con questo metodo risultamenti tanto certi nella determinazione del gaz azoto, quanto quelli ottenuti nel calcolo d'un prodotto gazoso qualunque. Tutto dipende dalla combustione.

2914. *Idrogeno*. La determinazione dell'idrogeno può ottenersi con egual precisione, benchè con maggiore difficoltà.

Le materie, a tal uopo dividonsi in due classi: l'una comprende le fisse che non perdono acqua nel vuoto, l'altra le volatili e che possono perdere acqua nel vuoto.

Quanto alle prime la determinazione dell'idrogeno è as-

soluta. Si dispone nel già indicato modo il tubo di combustione; solo se la materia non è azotata, si sopprime il carbonato di piombo e il rame metallico, e se è azotata si sopprime pure il carbonato di piombo, non già il rame. L'estremità chiusa del tubo termina in punta grossa di vetro, lunga un due centimetri.

Si adatta il tubo di combustione così preparato ad una piccola tromba per mezzo d'un tubo di ragia. Vi si applica un turacciolo forato alla punta del tubo per guarentirlo dalla rottura, poi si immerge in un bagno d'acqua saturato di sale, contenuto in un tubo di latta *a* collocato sur un fornello.

Si chiude il robinetto *p* e si apre il robinetto *r*, poi per mezzo della pompa si pratica il vuoto nell'apparecchio. Si segna il livello del mercurio con un indice *g* e si chiude il robinetto *r*. Quando il bagno è da qualche tempo ai 100°, si apre il robinetto *p*, che dà accesso all'aria. Ma l'aria che rientra, passa attraverso al tubo *d* che racchiude del cloruro di calcio e vi si disecca. In capo a pochi minuti, si pratica di nuovo il vuoto, e si torna a dar aria nel modo medesimo. Una tale operazione, ripetuta dodici o quiudici volte, porta via tutta l'umidità inerente all'ossido o al vetro, massimamente se si è avuto cura di adoperare tutti i prodotti secchi e caldi.

Traesi finalmente il tubo dal bagno: lo si lascia raffreddare conservando il robinetto sempre aperto, sicchè non entra che aria secca nel tubo.

Si leva il tubo di ragia e si applica immediatamente al tubo di combustione il piccolo apparecchio *a*, che contiene del cloruro di calcio già esattamente misurato. Questo apparecchio si unisce al precedente col mezzo di un ottimo turacciolo di sughero. Si circonda il tubo di laminette di metallo, lo si munisce dei diaframmi *f* e si procede alla combustione con le solite precauzioni. Terminata questa, sendo il tubo ancora incandescente, si ritirano i carboni collocati presso la punta, e quando sia raffreddita, la si rompe e vi si adatta per via d'un tubetto di ragia il piccolo apparecchio *b* che racchiude del cloruro di calcio. Si aspira leggermente dalla estremità *c* dell'apparecchio e si fa così passare dell'aria secca attraverso al tubo. Tutto il vapore acquoso che potesse ancora stanziarvi si porta per tal modo e si depone nel tubo *a*.

L'acqua prodotta dalla combustione trovasi sotto dop-

pia forma nel tubo *a*. Una parte è deposta alla superficie dei frammenti di cloruro, l'altra è allo stato liquido nel tubetto infisso nel tubo di combustione. Talvolta anche una porzione dell' acqua si ferma vicino al turacciolo. In tal caso, bisogna raccoglietvi intorno alcuni carboni ed aspirar lungo tempo prima che quest' aequa sia del tutto scomparsa. Fatti certi che l'acqua siasi ridotta nel tubo preventivamente misurato, lo si smonta con precauzione e lo si porta su la bilancia. L' eccesso di peso dà il peso dell' acqua, e con ciò si ha esattamente la proporzione d' idrogeno racchiusa nella sostanza.

Quantunque l' esperienza ci abbia insegnato non offrire i turacciuoli di sughero alcnno inconveniente, possono le materie da sottoporsi à disamina esigere un' estrema severità nella calcolazione dell' idrogeno. Bisogna in tal caso farne senza, e ridurre il tubo che ha ricevuto il misto, e i suoi accessorii come indica la figura.

L' operazione si eseguisce come nel caso precedente, ma terminata che sia, si rompe la punta in *c* e si pesa dapprima il tubo a cloruro con questa punta: poi tolta questa si dissecca e se ne cerca il peso, il quale sottratto dal primo, dà il peso dell'acqua senza il menomo errore, qualora l'operazione sia ben eseguita.

2915. Ma se devonsi analizzare sostanze volatili, o che possono perder l'acqua nel vuoto, la determinazione dell' idrogeno non ha più questo carattere assoluto e la sua esattezza dipende soltanto dalla destrezza dell'operatore. In tal caso ecco la strada a tenersi. Si fanno arrossare gli ossidi di rame che vogliousi adoperare: si riscalda a 100° il rame metallico se trattasi una materia azotata. Si versano gli ossidi in due capsole metalliche, e da che sono ridotti a 100.° circa si adoperano a lavare il tubo ed il mortaio, ponendo in disparte l' ossido adoperato a queste operazioni. Si mettono poi in fondo al tubo degli ossidi caldi, si fa il miscuglio con dell' ossido tiepido, e al disopra si tornano ad aggiungere ossidi caldi. Anche il rame è introdotto caldo. Poi senza perder tempo si adatta il tubo a cloruro. Si torna a mettere l'inviluppo di laminette di metallo e si procede alla combustione.

Con un po' di pratica si arriverà sempre a risultamenti esatti con tal metodo, che è pur quello a cui costantemente m' attengo. Adopero il vuoto, anche nelle analisi delle materie, che possono sopportarlo, solo in quei casi rarissimi in cui queste sono igrometriche. Mi vi son

deciso per molte esperienze comparative le quali mi hanno provato come si ottengano eguali risultati co' due metodi per la stessa sostanza.

Trattandosi finalmente dell' analisi d'una materia volatilissima, bisogna collocar l'ossido che deve farsele intorno, in una campana, accanto d' una capsola che contenga dell' acido solforico concentrato e lasciarvelo sino al suo perfetto raffreddamento.

Vedremo poi come la determinazione dell' acqua e quella del carbonio possano farsi simultaneamente, il che abbrevia di molto le indagini, senza nuocere alla loro precisione.

2916. *Carbonio*. Si conoscono due processi per lo sviluppo del carbonio. Nel primo si determina il volume del gaz carbonico, nel secondo si assorbe il gaz con la potassa, e lo si pesa. Quest' ultimo metodo merita la preferenza.

A misurare esattamente l' acido carbonico formato occorre una serie di precauzioni per lo più trascurate, e che difatto poco montano ove facciasi l' analisi di sostanze di semplice composizione, perchè allora leggieri errori non possono modificare le formole: ma quando entra un gran numero d' atomi di carbone nel composto, i più piccoli errori modificano le formole e recano confusione nei risultati.

L' apparecchio è formato del tubo di combustione *a*, disposto come al solito, d' un tubo di vetro *b*, che conduce il gaz alla sommità d' una campana graduata *c*, d'un provino *dd*, pieno di mercurio e d' un vaso di terra *ee* pieno d' acqua. Il fornello e il gazometro sono separati da due diaframmi *ff*, di cartone o di tela.

Prima di unire i due tubi, si cala la campana sino a che sia piena di mercurio ad 8 o 10 centimetri cubici circa. Si adatta il tubo di ragia, poi si stabilisce esattamente il livello nella campana e nel bagno esterno. Si misura l' aria restata nella campana, avendo cura di prenderne la temperatura: poi si procede alla combustione, come al solito, badando però che il fuoco nè deformi il tubo nè vi saldi sopra le laminette delle quali sarebbe meglio far senza, nè accada insomma che il tubo raffreddandosi debba rompersi. Di mano in mano che la combustione progredisce, si alza la campana per evitare ogni inutile pressione che tenderebbe a sformare il tubo. Quando è terminata, si ritira il fuoco. In capo ad un quarto d' ora il tubo è bastantemente freddo,

perchè possa immergersi nell' acqua. Riprende tosto la sua temperatura iniziale, e allora si misura il gaz ottenuto. Sottraendo dal volume totale quello dell' aria lasciata nella campana, si ha il volume netto del gaz carbonico umido ad una pressione ed una temperatura conosciute. Il calcolo dà la dose esatta del carbonio.

2917. Una precisione perfetta non può ottenersi in questo calcolo, se non colla scorta delle precauzioni seguenti:

1.° Bisogna misurare il gaz poco tempo dopo terminata la combustione. In capo a dodici ore per esempio, si avrebbe già un *deficit*. Se si aspettasse ventiquattro ore, la perdita sarebbe fortissima, e in otto giorni tutto l'acido carbonico sarebbe disparso, perchè l'ossido di rame si combina poco a poco coll' acido carbonico. Bisogna dunque misurare il gaz prima che la sua azione possa avere notevole effetto.

2.° Conviene allontanare il gazometro dal fornello, difenderlo con diaframmi, circondarlo d'acqua, chè la temperatura del mercurio s' innalza molto senza tali precauzioni. Prima che sia raffreddato se si abbandona a sè stesso, l'ossido di rame avrà reagito, e l' analisi diventerà inesatta. Per la stessa ragione si riduce prontamente il tubo alla sua primitiva temperatura, immergendolo nell' acqua la quale però sia già a questa medesima temperatura.

3.° Bisogna aggiungere del mercurio nella campana gazometrica, al momento della seconda misurazione, di modo che il suo livello sia lo stesso che nella prima, se no una porzione del tubo che conduce il gaz sendo scoperta accrescerebbe del suo proprio volume, il volume apparente del gaz carbonico.

4.° Devesi finalmente cercare d' ottenere almeno 150 o 200 centimetri cubici di gaz carbonico, se la materia possede un debole peso atomico, e andare sino a 500 o 600 centimetri cubici, quando il peso atomico della sostanza ascenda a 3000 o 4000, perchè allora la sua formola può essere complicatissima.

La quale necessità si parrà tanto più imperiosa, che deve sempre aversi un leggiero errore in questo processo per l'assorbimento che il rame ridotto o la stessa materia fanno subire ad una porzione dell' ossigeno dell' aria. I risultati tendono dunque ad essere scarsi di carbonio, del che se ci siamo accorti di rado, bisogna accagionarne la poca attenzione posta nello impedire ogni elevamento

di temperatura nel vetro delle campane o nel mercurio Questo errore dovuto allo assorbimento di un po' di ossigeno sendo costante se ne diminuirà tanto più l'effetto, quanto si avrà maggior cura di formare grandi quantità d'acido carbonico.

5.° Egli è finalmente necessarissimo adoperar campane graduate strette e mantenerle in una postura esattamente verticale, fisandole ad un regolo di ferro, che può come più vuolsi far salire e discendere.

2918. Prese tutte queste precauzioni, l'analisi è facile ed esatta, ma è sempre meglio pesar l'acido carbonico per due potentissime ragioni.

1.° Perchè la bilancia risponde meglio d'un milligramma che la misura d'un centimetro cubico.

2.° Perchè il tubo sendo sagrificato, quando si pesa l'acido, nulla impedisce di innalzare la temperatura sino che lo esiga una buona combustione. Quest'ultimo motivo parrà sì forte a chiunque sia esercitato in tal maniera d'analisi che vi troverà la cagion principale della preferenza conceduta da tutti i chimici moderni al metodo delle pesate. Tutte le analisi diventano facili e sicure, potendo sempre la combustione rigorosamente operarsi, qualunque sia la sostanza esaminata.

Fra le disposizioni che permettono di pesare il gaz carbonico, ve n'ha una preferibile alle altre sotto ogni rispetto, ed è fondata sull'uso dell'ingegnoso apparecchio di assorbimento del signor Liebig. Ecco come si dispone l'esperimento.

Il tubo di combustione *a* è preparato come già abbiam veduto. Vi si adatta per mezzo d'un turacciolo di sughero della miglior qualità il tubo a cloruro di calcio *b*. A questo si adatta l'apparecchio condensatore del signor Liebig *c*. Tale apparecchio consiste in un tubo a cinque palle, come indica la figura.

Si mette nel condensatore della potassa caustica in dissoluzione concentrata a 40.° o 45.° dell'areometro di Beaumé. Bisogna porvene tanta che i gaz, passando nelle bolle orizzontali siano costretti a spostare il liquido per andar dalla prima nella seconda e dalla seconda nella terza. Uscendo da questa sono ancora obbligati a sollevare e ad attraversare una colonna liquida prima d'arrivare nell'ultima palla, il che non può ottenersi senza qualche oscillazione che termina la lavatura del gaz. Una inclinazione più o meno forte è sempre necessaria a por in movimento questo apparecchio e la si dà calando più

o meno l'uncino *m*, che costringe il braccio *o* a discendere. Quanto al braccio *n* è fisso e non ha altro movimento fuor quello lasciato dalla flessibilità del tubo di ragia che serve a riunirlo al tubo che racchiude il cloruro di calcio.

Così disposto l'apparecchio, si procede alla combustione come al solito, l'acqua si condensa nel cloruro, e l'acido carbonico nella potassa, sicchè l'azoto solo si libera se la materia è azotata. Terminata la combustione, si ferma lo sviluppo e la potassa prende un moto ascensionale verso la palla *p* sino allora rimasta vuota. Si rompe la punta del tubo di combustione e si incomincia poi ad aspirar leggermente dal tubo *r*. Nello stesso tempo un manovale adatta il tubo *o* guarnito di calcio sulla punta rotta, perchè l'aria aspirata sia secca e non porti alcuna umidità accidentale nell'apparecchio.

Può trascurarsi questa ultima precauzione: ma allora bisogna considerare l'idrogeno, come dosato un po' riccamente. L'aria adoperata a spazzar l'apparecchio, sia di vapore acquoso, sia d'acido carbonico, vi porta dagli otto ai quindici milliagrammi d'acqua, quando non fu diseccata. Nella maggior parte delle analisi questo errore può essere trascurato, ma certe altre riuscirebbero falsissime ove non vi si avesse riguardo.

L'apparecchio del signor Liebig semplifica tanto l'analisi organica, e dà risultamenti per siffatto modo precisi, che può reputarsi come uno fra i preziosissimi acquisti ottenuti da lungo tempo dalla chimica analitica.

2919. Si può ammettere come cosa certa che l'acido carbonico è esattamente assorbito dalla potassa, anche quando si analizzano le sostanze più azotate. Il signor Liebig se n'è direttamente assicurato e l'esperienza di ogni giorno conferma questo essenziale risultamento. E però, benchè l'acido carbonico arrivi misto a molt'aria nel condensatore al principiare o al finire delle operazioni, vi è tutta la certezza che questo assorbimento sia compiuto.

Non deve però trascurarsi nell'istituire l'analisi d'una materia azotata, di mantenere lo sviluppo del gaz un po' lento, si dà proteggere questo assorbimento. Quando la materia è spogliata d'azoto, il gaz carbonico è si bene assorbito, che in generale le bolle spariscono tutte nella prima sferetta, senza che nulla accada nella seconda, una volta che l'aria dell'apparecchio sia stata espulsa. Ma pel già annunciato motivo bisogna rendere lenta la com-

bustione al principiare dell' operazione e aspirar l' aria lentissimamente sul suo finire.

Il condensatore e il tubo a cloruro, sendo stati preventivamente misurati, l' eccesso del peso che dopo presentano dà il peso dell' acido carbonico e quello dell' acqua.

2920. I turaccioli di sughero bene scelti non lasciano perdere alcuna porzione del gaz: ma accade talvolta che vi si notino certi piccoli difetti che inspirerebbero dubbi sul risultamento dell' analisi, e siccome v'è una pressione molto forte da vincere, le precauzioni a tale riguardo non sono mai troppe. Per mettersi al sicuro da ogni errore bisogna sfregare la superficie del turacciolo con ragia fusa. Con questa precauzione il turacciolo resiste quand' anche presentasse alcuni leggieri difetti di formazione. La ragia sopporta inoltre una temperatura alta abbastanza per volatilizzar l' acqua presso il turacciolo senza sviluppar nulla, il che è indispensabile. Quando si adopera bisogna notare che il turacciolo si fa tanto scorrevole che se il condensatore fosse sospeso in modo da esercitare una trazione sul turacciolo, questo uscirebbe infallibilmente dal tubo durante il tempo dell'esperienza. Bisogna dunque fissare il turacciolo al tubo per via di alcuni fili di rame.

2921. Ben intesi tutti questi processi, ne resta ancora a far conoscere la dose di materia che conviene adoperare nelle diverse esperienze. Questa dose varia necessariamente, perchè certe materie hanno una formola sì semplice che ella è presto esaurita con una semplicissima analisi: mentre altre ne offrono di sì complicate che le analisi le più diligenti lasciano ancora dubbi legittimi e permettono più d'una interpretazione.

Per aver risultati certi in ogni analisi organica, convien ardere una quantità di materia capace di produrre almeno:

30 o 40 centimetri cubici di gaz azoto.

150 o 400 centimetri cubici d' acido carbonico, se si dosa al volume.

0 gr. 500 a 1, 500 d'acido carbonico se si pesa.

0, 100 a 0, 200 d' acqua.

E però le quantità da impiegarsi varieranno da una materia all' altra ed anche per la stessa materia, secondo la natura dell' elemento che si vuol dosare.

Non saprebbesi troppo raccomandare di aumentar la materia da sottoporsi alla analisi, e portarla al punto di

somministrare una o due gramme d'acidò carbonico, per esempio, quando si tratta di prodotti come gli acidi grassi o corpi analoghi, le cui formole son tali che il numero degli atomi di carbonio o di idrogeno può variare per sola conseguenza degli errori di osservazione che si presentano nelle analisi consuete. Quando si hanno buone bilance si vuol piuttosto aumentare la cura che esige l' analisi, senza innalzare il peso della materia al di là di 0,300 o di 0,400 per rendere la compiuta combustione più facile.

Del resto la miglior maniera di verificare un' analisi consiste a fare tre esperienze, a pari condizioni, ma bruciando delle quantità crescenti di materie come 0,200 0,400 0,600. Si scoprono così errori costanti dovuti al metodo, che non si scoprirebbero mai se si ardesse sempre la medesima dose.

Si troveranno del resto nel capitolo successivo le considerazioni colle quali bisogna dirigersi nei risultamenti somministrati dalla analisi elementare.

CAPITOLO II.

DETERMINAZIONE DEL NUMERO D' ATOMI CONTENUTI IN UNA MATERIA ORGANICA.

2922. Abbiamo veduto nel capitolo precedente come si eseguisca l'analisi elementare d'una sostanza organica qualunque, e come per conseguenza se ne deduca il rapporto degli atomi fra ciascuno dei suoi principii. Ma presa isolatamente questa analisi non basta a far conoscere il numero di tali atomi e quindi a ridurre con certezza il rapporto approssimativo trovato al suo vero valore.

Bisogna ancora conoscere il peso atomico della materia, sia che la si tragga dalla analisi d' una delle sue combinazioni, dalla densità del vapore o dall' esame attento delle sue reazioni.

Possono a questo proposito le materie organiche dividersi in acidi, basi, corpi volatili e corpi neutri fissi. Queste quattro classi di prodotti esigono l' applicazione dei diversi metodi che studieremo successivamente.

Nello stesso tempo si faranno conoscere i processi che permettono di sviluppar l'acqua che tali sostanze possono perdere senza alterarsi; perchè quest' acqua turberebbe tutti i risultati, e quando è esattamente determinata, dà invece un mezzo di più per arrivare alla cognizione della verità.

2923. Negli acidi si notano proprietà diversissime relativamente all' acqua. Tuttavolta può dirsi che gli acidi organici generalmente ne racchiudano. Gli uni contengono dell' acqua di cristallizzazione che possono perdere ad una temperatura di 100 o 120°, gli altri non ne contengono. Quasi tutte racchiudono inoltre l' acqua combinata, che interamente resiste ai processi delle ordinarie disseccazioni. Ad ottenere tali acidi in istato secco, bisogna convertirli in sali, perchè allora la base saturando l' acido gli fa perdere la proprietà di ritener l'acqua, e se è ben preparato, anche il sale non ritiene acqua combinata.

È tanto essenziale il poter sommettere con certezza l'acido secco alla analisi, che si dovette cercare con molta cura quali siano le basi che hanno maggiore tendenza a formar dei sali anidri. L'ossido d' argento e l' ossido di piombo sono essenzialmente in questo caso. Si sono dunque scelti a preferenza questi due ossidi nelle analisi accuratamente fatte per stabilire la vera natura degli acidi secchi.

Si possono adoperare parecchi metodi che successivamente descriveremo. — Il primo consiste a sottomettere un peso determinato dell'acido alla azione d'un eccesso d'ossido di piombo. Si riscalda il misto con dell'acqua sino a che l' acido sia esattamente neutralizzato: poi si dissecca il tutto a bagnomaria sino a che il peso della massa non varii più. Conosciuto il peso dell' ossido di piombo e quello dell' acido, la perdita indica il peso dell'acqua che l'acido racchiudeva. Questa prova riesce sempre quando si ha cura di prender l' ossido di piombo finissimo, ben puro ad un tempo di minio e di carbonato. Si pongono in un matraccio di vetro a collo breve dieci o dodici gramme d' ossido con un regoletto di fil di platino destinato a servire da agitatore. Si pesa il tutto e si aggiungono allora una o due gramme d' acido pesato pure diligentemente. Si mette acqua nel matraccio sì da formare una poltiglia e la si colloca in un bagno d' acqua bollente, avendo cura di agitar la materia da un tempo all'altro per determinare la combinazone. Quando il liquore è esattamente neutro, si fa evaporar l' acqua, collocando il matraccio in un piccolo bagno di sabbia caldo al punto di far bollire l'acqua che racchiude. Agitando sempre e tenendo il matraccio inclinato a 45° si evitano gli sbalzi, o se pur ne nascono, non possono cacciare alcuna porzione di materia fuor del matraccio.

Quando questa sembri secca si mette il matraccio sulla bilancia e si determina la perdita provata; si colloca di nuovo in un bagno d' acqua bollente, si agita ancora per qualche tempo e si pesa; se la perdita rimane costante, si può considerare l'esperienza come terminata.

Questo saggio bastando a far conoscere la proporzione d' acqua perduta dall' acido, può dare il mezzo di rettificar la sua analisi e di calcolare quella dall' acido anidro con quella dell'acido idratato. Ma lascia ancora qualche incertezza, perchè la quantità d'acqua che un acido può perdere per tal modo varia con lo stato dell' acido, e non si sa sempre prima qual sia il numero degli atomi che una tal quantità deve rappresentare.

Pure quando un acido non è naturalmente anidro, si trova in generale che ritiene un atomo d' acqua dopo essere stato disseccato ai 100° od ai 120°, e che quest'atomo d'acqua si sviluppa per la sua combinazione coll' ossido di piombo.

È dunque miglior avviso formare un sale di piombo puro, disseccarlo esattamente, determinare con precisione le proporzioni di base e d'acido che racchiude, e farne poi l'analisi come quella d'una sostanza organica qualunque. Il primo di questi saggi dando il rapporto coi quali si combinano l' acido e la base serve a far conoscere il peso atomico dell' acido, o almeno un multiplo od anche un summultiplo di questo peso. Il secondo indica la natura e la proporzione degli elementi dell' acido anidro. Quando le due esperienze sono bene istituite si trovano numeri tali che gli atomi elementari, essendo rappresentati da numeri interi, la loro somma è eguale al peso atomico dell'acido, mentre i loro rapporti si confondono con quelli indicati dalla analisi dell'acido medesimo. Quando una analisi soddisfa a questa doppia condizione, presenta maggiori guarentigie d' esattezza, che se ci fossimo attenuti alla sola analisi elementare, e si trova nella determinazione del peso dell'atomo un criterio opportuno a guidare nella indagine delle diverse cause d' errore che non isfuggono che troppo spesso all'occhio più diligente.

2924. La preparazione del sale di piombo destinato all' analisi non è senza difficoltà, ed occorrono grandi precauzioni per ottenerlo puro e costante. Ecco il metodo più generale da adoperarsi, salvi pochi casi particolari sui quali torneremo più tardi.

Si forma dapprima coll' acido che si tratta d' analiz-

zare un sale di soda o di potassa perfettamente neutro, avendo cura di verificare l'assenza dell'acido solforico o idroclorico nelle materie impiegate. Si discioglie da un altro canto del nitrato di piombo cristallizzato nell'acqua tiepida. Si filtrano i due liquori e si colloca in una capsola la dissoluzione del sale organico. Si agita questo incessantemente con una bacchetta, mentre vi si versa goccia a goccia il nitrato di piombo. La doppia decomposizione si effettua e il precipitato si forma per lo più tutto di seguito. Quando si ha luogo di credere che la precipitazione sia vicina al suo termine, l'operatore si ferma, sendo essenziale di lasciare una porzione di sale organico in dissoluzione. Si abbandona il misto a sè stesso per poche ore, si decanta poi il liquor chiaro, si raccoglie il precipitato sur un filtro, e lo lava sì accuratamente sin che le acque di lavatura lascino all'evaporazione un residuo sensibile.

In generale questo metodo procura un sal neutro di piombo allo stato d'idrato, ma che disseccato ai 100 o 120° perde tutta la sua acqua. Talvolta questo sale può essere preparato più prontamente e in uno stato che meglio si presta alle lavature. A tal nopo bisogna che possa resistere all'azione dell'acqua bollente. Allora si porta all'ebollizione la dissoluzione del sale organico, vi si versa il nitrato di piombo, con le già indicate precauzioni, e si ottiene poi un sal di piombo anidro in uno stato denso granuloso, sabbioso, che lo rende più facile a lavarsi del sal idratato sempre voluminoso, e che forma una specie di ghiaccio poco penetrabile all'acqua delle lavature.

2925. Indicando esservi sali di piombo decomposti dall'acqua quando è bollente, si fa vedere il punto preciso della difficoltà nella preparazione di questa specie di sali; vi sono infatti dei sali organici a base di piombo, che le lavature risolvono in sali acidi o sottosali. Ora questo effetto si opera già a freddo, ora esige che l'acqua sia bollente, ora finalmente non è sensibile anche in questa ultima circostanza.

Si scorge di leggieri che il sale di piombo ottenuto è sottoposto a qualche influenza decomponente di questa natura, quando le lavature, comechè prolungate al di là del termine ordinario, danno un'acqua che contiene sempre dell'acido libero, o tracce di sale piomboso, e quando soprattutto l'analisi dei precipitati non dà risultamenti costanti nelle analisi instituite su precipitati se-

paratamente preparati. Non bisogoo dunque fidarsi ad uoa sola analisi, o ad aoalisi fatte sullo stesso sale di piombo: al contrario bisogna separatamente preparare parecchie porziooi di sale, lavarle e aoolizzarle a parte per confrontarne i risultoti; quaodo il sale è alterato si ottengouo i numeri più discordaoti.

È facile da questo processo vedere come per i sali che la stessa acqua fredda può decomporre si debba, se la loro natura lo coosente, ricorrere all' alcool per veicolo. Possono prodursi anche dei sali neutri nelle circostonze che non permettono l' uso dell' acqua.

Alcuni chimici al nitrato preferiscooo l'acetato di piombo. Altri pongono l' acido in cootatto con uoa dissoluzione d'acetato di piombo tribasico. Questi metodi possono essere buoni per casi determinati, ma bisogna con esperieoze preliminari determioare la natura de' reattivi che si convengono ad ogni acido in particolore.

2926. In pochi casi l' acido forma col protossido di piombo un sal neutro solubile. La preparazione non offre alcuna difficoltà e generalmente il sale perde col soccorso d' una disseccazione a 120° tutto l' acqua che può contenere.

Si aiuta singolarmente la disseccazione di questi sali, esponendoli nel vuoto, accanto ad uno capsola che racchiude dell'acido solforico concentrato. Quaodo si colloca il sale di piombo in un tubo immerso in uo bagno di sabbia riscaldata a 120° e si colloca il tutto nel vuoto, la disseccazione è sempre completa quanto meglio può esserlo a capo di alcune ore. Se il sale ritiene dell'acqua si può ammettere che non la perderà per alcun mezzo.

Può supplirsi all' effetto del vuoto con quello d' una correote d'aria secca. Le figure mostrano le più semplici disposiziooi che si possono dare allo apparecchio nel frequentissimo caso in cui si tratta di disseccare uoa materia orgauica destioata all' aoalisi.

Questi apparecchi non esigono a dir così alcuna spiegazione. Si vede che lo scolo determinato dal robinetto o dal sifone *a* fa passare dell'aria attraverso il tubo *b* che racchiude la sostaoza ed è collocato in un bagnomaria riscaldato a 100, 120 ed anche 150°. L'aria arriva secca, avendo attraversato il tubo *c* contenente del cloruro di calcio.

2927. Quando il sale di piombo è secco se ne pesa rapidamente una o due gramme per farne l'analisi. Beoe spesso accade che tal sorta di prodotti assorba umidità

durante la pesatura, e però è necessario quanto si può impedir tal effetto con la velocità della operazione; ordinariamente si pesa il sale nella capsola stessa ove deve operarsi la sua decomposizione.

Questa può aver effetto in diversi modi con risultamenti esatti. Il metodo di Berzelius consiste nel collocar la materia in un vetro d'orologio che si riscalda bel bello con una lucerna ad alcool. Il sale organico prende fuoco, giunto che sia ad una certa temperatura, e continua nella maggior parte dei casi ad ardere come l'esca, si che può ritrarsi la lucerna dacchè la ignizione è cominciata sur un punto. Per tal modo si effettua lentamente e senza proiezione. Se si lasciasse operare ad un tempo la lucerna e la ignizione propria del corpo la combustione sarebbe troppo viva ed una porzione del residuo sarebbe proiettata. Quando la combustione è terminata, il residuo si compone d'ossido di piombo e di piombo metallico. Bisogna pesarlo, spruzzarlo quindi d'acido acetico puro che scioglie l'ossido di piombo, poi si lava per decantazione e si dissecca il piombo rimasto. Calcolando la quantità d'ossido che rappresenta e riunendola a quella che l'acido acetico ha sciolto si ottiene il peso esatto dell'ossido di piombo, e dalla perdita provata dalla materia quella dell'acido organico.

Può pure convertirsi l'ossido di piombo in solfato, al qual fine bisogna pesare il sale di piombo in una sottile capsola di platino. Si spruzza d'alcool al quale si aggiunge dell'acido solforico in maggiore quantità della necessaria a decomporre il sale. Si accende l'alcool e lo si lascia ardere sino al fine; il calore prodotto determina la decomposizione del sale, e quasi sempre la combustione dell'acido stesso. Per via d'un cannello si proietta la fiamma d'una lucerna ad alcool nella capsola per terminare la decomposizione, o per evaporare l'eccesso dell'acido solforico. Procedendo con precauzione la massa diventa bentosto secca abbastanza da poter riscaldare la capsola al di sotto, senza rischio di proiezione della sostanza. Se il solfato residuo non è bianco, si ricomincia l'operazione, ed allora si ha per residuo un solfato bianchissimo e purissimo che si pesa. Quando l'acido è volatile non occorre alcool se non quanto è necessario a bagnarne la sostanza, e rendere così la materia facile ad essere intaccata coll'acido solforico in tutte le sue parti.

Dall' una o dall' altra di queste sperienze si conosce dunque il rapporto nel quale l'acido a l'ossido di piombo son combinati, e con una proporzione si deduce la quantità di acido corrispondente ad un atomo di protossido di piombo. Questa quantità rappresenta il peso atomistico dell' acido o almeno un multiplo o un summultiplo di questo peso.

Conoscendo la proporzione della materia organica che entra nel sale di piombo, si può procedere all'analisi di questo per mezzo dell' ossido di rame, come se si trattasse d' una sostanza organica qualunque. L' ossido di piombo non prova alcun cambiamento in quest'analisi, e deve essere considerato come una materia straniera inerte, il cui effetto si ridurrebbe a diminuire il peso della sostanza analizzata.

Conoscendo la proporzione degli elementi che costituiscono l' acido organico, si cerca il numero degli atomi che ognuno d' essi rappresenta. Si prende quindi la somma dei pesi di questi atomi riuniti, e si trova, se le operazioni sono ben fatte, che eguaglia il peso atomistico già determinato, od è in rapporto semplice con lui.

Alcuni esempi, che andrem poi sviluppando, daranno una precisa idea della applicazione di questi metodi, opportuna non solo a tutti gli acidi, ma anche, stando alle numerose sperienze di Berzelius, ad una moltitudine di sostanze organiche che, possedendo tutti i caratteri dei corpi neutri, hanno nondimeno la facoltà di unirsi in determinate proporzioni con l' ossido di piombo. Il zuccaro, la gomma e molt'altri corpi sono in tale caso.

2928. Quando si trova che l'acido disseccato e l'acido esistente nel sal di piombo sono egualmente composti vi è sempre luogo a temere che lo stesso sale non abbia ritenuto dell' acqua. Bisogna allora procedere alla preparazione ed all' analisi del sal d' argento.

Quando questo è insolubile si ottiene facilmente versando goccia a goccia una dissoluzione di nitrato d' argento neutro in una dissoluzione ben neutra, pure del sale organico a base di potassa o di soda. Il sale lavato e seccato può esser sottoposto ad analisi.

Quando il sale d'argento è solubile, lo si ottiene agendo direttamente sull' ossido d' argento e sul carbonato d'argento idrato. Bene spesso basta versare in una dissoluzione di nitrato d' argento neutro ed un pò concentrato, una dissoluzione pure concentrata dell' acido organico saturato da una base alcalina. In capo a qualche tempo il

sale organico cristallizzato può essere separato per decantazione, poi diseccato su carta senza colla.

Quando il sale d' argento è formato da un acido volatile sarebbe pericoloso il seccarlo al fuoco. Ma si giunge facilmente a privarlo d' acqua coll' esposizione al vuoto secco od anche lasciandolo qualche giorno in una campana, accanto ad una capsola che contenga dell' acido solforico concentrato.

Il sale d'argento essendo secco lo si analizza facilissimamente colla semplice decomposizione per via di fuoco. Il residuo è argento metallico. Questa analisi si fa in un piccolo crociuolo di porcellana, anticipatamente misurato. Vi si pesa il sale, si riscalda il crociuolo a poco a poco, e quando l' acido è bruciato si porta la temperatura a rosso per distruggere alcune traccie di carbone. La perdita provata dà il peso dell' acido e quello dell'ossigeno della base. Conosciuto il peso dell' argento vi si deduce quello d' ossigeno al quale era unito.

Finalmente si procede all' analisi elementare del sale d' argento come si è fatto pel sale di piombo e si paragonano i risultati delle due sperienze.

2929. Può darsi, a tutto rigore, che un acido ritenga dell' acqua anche quando è combinato con l'ossido d'argento, e in questo caso più non rimangono che due metodi per conoscere la sua vera natura.

È noto che gli eteri formati degli acidi organici racchindono un atomo d'acqua soltanto. Si sa pure che lo stesso accade dei sali neutri disseccati che questi acidi producono con l' ammoniaca.

Non è sempre facile saturar d'etere questa maniera d'acidi, ma quando si può non bisogna trascurare di ricorrere a tale specie di prova. L' analisi dell' etere si fa come quella d' una materia organica qualunque e la sua formola deve rappresentarsi con

$$A + I^8 C^8, I^2 O,$$

A, sendo la formola dell' acido supposto secco.

Quando non può ottenersi un etere, bisogna ricorrere all'esame del sale ammoniaco, la qual cosa non è sempre facile, chè molti di questi composti passano facilissimamente allo stato di bi-sali e non cristallizzano anzi che sotto questa forma.

Un lavoro generale ben eseguito sui sali ammoniacali formati dagli acidi organici sarebbe utilissimo al progresso della chimica organica.

Ma finchè si conoscano le leggi che determinano le diverse combinazioni di questi acidi relativamente all'ammoniaca, fa d'uopo intendere alla produzione de'sali neutri, disseccarli nel vuoto, accertarsi che abbiano conservata la loro neutralità, e farne l'analisi come sur una materia azotata qualunque.

Il calcolo somministra poi il rapporto dell'acido, della base e dell'acqua. Sinora tutto dà argomento a credere che nei sali ammoniacali neutri e secchi, rimanga sempre un atomo d'acqua in istato liquido, e quindi straniera alla decomposizione dell'acido, il che permette di riconoscere la natura dell'acido secco.

2930. Può trarsi partito dall'analisi dei sali ammoniacali per fissar rapidamente il peso atomistico d'un acido. Supponiamo difatto che siasi analizzato quest'acido libero e che s'arda quindi una conveniente quantità del sal neutro ammoniacale in un tubo con l'ossido di rame, dopo aver purgato il tubo d'aria. Raccogliendo tutto il gaz proveniente da qnesta combustione, e determinando il rapporto dell'acido carbonico all'azoto in questo gaz si potrà calcolare il peso atomistico dell'acido.

Difatto due volumi d'azoto corrispondono ad una quantità d'acido carbonico che sarà sempre esattamente eguale al numero degli atomi di carbonio esistenti nell'atomo dell'acido.

E però trovando che l'azoto sta all'acido carbonico come 1: 4 si conchiuderà, se il sale è neutro, che l'acido racchiude otto atomi di carbonio.

Ciò posto l'analisi elementare dell'acido permetterà di calcolare gli atomi d'idrogeno e di ossigeno che corrispondono ad otto atomi di carbonio, e il tutto formerà l'atomo dell'acido analizzato. Ma quest'acido potrebbe essere combinato con acqua non data a conoscere dalla esperienza, ed in tal caso si dovrà ricorrere ai metodi precedentemente indicati.

2931. Quando la materia che si tratta di analizzare fa le veci di base, si procede in modo analogo, ma allora deducesi il peso atomistico d'una combinazione da lei formata con un acido.

Possono adoperarsi diversi processi. Il più semplice consiste nel pesare una certa quantità della base preventivamente disseccata a 120°, a discioglierla nell'alcool, a innaffiar d'acqua la dissoluzione per ottenere la base estremamente divisa, a far bollire il misto per volatilizzare l'alcool, ed in fine a saturare esattissimamente la base coll'acido

solforico; decomponendo poi questo sal neutro col cloruro di bario si ottiene del solfato di barite, d'onde deducesi il peso dell'acido solforico necessario a saturare un dato peso di base anidra.

Può ancora prendersi il solfato cristallizzato, e determinare, operando su quattro o cinque gramme, la quantità di solfato di barite che può somministrare trattandolo col cloruro di bario. Per sapere quanta base organica contenga, si analizza poi per via dell'ossido di rame. È necessario in tal caso di collocare vicino al tubo a cloruro di calcio un tubo con del borace misto di perossido di piombo, per fissare qualche po' d'acido solforoso, che verrebbe ad aumentare il peso dell'acido carbonico assorto dall'apparecchio a potassa. Per tal modo determinato il carbonio, servirà a calcolare la stessa base, sì che se l'acido e la base riuniti non rappresentano la totalità del solfato, si avrà per la perdita il peso dell'acqua di cristallizzazione del sale ch'egli è impossibile estrar talvolta per intero coi metodi consueti di disseccazione.

Questi metodi applicabili agli alcali vegetali possono essere comprovati da una specie di processo semplicissimo, dovuto al signor Liebig, consistente nel combinare la base secca all'acido idroclorico secco, e nel determinare l'eccesso di peso che prende con la combinazione. L'apparecchio è formato d'un pallone che somministra l'acido idroclorico, d'un lungo tubo con cloruro di calcio fuso ove il gaz si dissecca, d'una palla con la base disseccata e pesata, e finalmente d'nn tubetto con cloruro di calcio.

Si fa sviluppare l'acido idroclorico per un'ora, scossa prima la bolla di quando in qnando per cambiare le superficie, e riscaldatala a 100°, per favorire la combinazione. In capo a qualche tempo si sopprime la sorgente d'acido idroclorico, e vi si immette invece dell'aria facendola passare attraverso del lungo tubo che contiene il cloruro di calcio. Quando tutto l'acido idroclorico gazoso è espulso, si isola la bolla e la si pesa.

Il sale formato, sciolto nell'acqua, dev'essere neutro; decomposto dal nitrato d'argento deve somministrare una quantità di cloruro d'argento, corrispondente all'eccesso del peso acquistato dalla bolla. Tale verificazione non dee essere trascurata.

2932. Vi sono corpi troppo volatili, comechè suscettivi d'unirsi agli acidi, perchè possano sottoporsi ad esperienza. Citerò ad esempio la canfora.

Allora si pesa una quantità conveniente di questo corpo, a cagion d'esempio una gramma, e la si porta sul mercurio in un provino graduato. Si fa passare in questa una misura conosciuta d'acido idro clorico secco e vi si aggiungono nuove quantità di gaz insino a che il livello del mercurio sendo lo stesso entro e fuori la campana, l'assorbimento sia del tutto cessato. Si misura il gaz rimanente e sottraendolo da quello stato introdotto si conosce il volume e quindi il peso dei gaz combinati.

In generale le combinazioni di questa natura son deboli, si distruggono all'aria e non resistono ad una diminuzione di pressione: finalmente possono senza dubbio in certi casi disciogliere del gaz idroclorico. Non bisogna dunque fidar troppo in tali risultamenti; ma usarne però, in mancanza di meglio, per la ricerca dei pesi atomistici del corpo, che non si prestano a più durevoli combinazioni.

2933. Se trattasi finalmente di corpi neutri, incapaci a formare dei composti con altri corpi, bisogna dividerli in tre classi. Gli uni benchè volatili lasciano trovare il lor peso atomistico colla densità del loro vapore: gli altri son fissi, ma provengono dal corpo d'un peso atomistico conosciuto per una semplicissima reazione, o si trasformano pure con semplicissima azione, in sostanze d'un peso atomistico noto: gli ultimi finalmente son fissi, e non han rapporti con una sostanza nota per qualche reazione speciale e netta. Nel primo caso il peso atomistico può essere determinato: nel secondo si arriva ad un numero atomistico in rapporto semplice almeno col vero: nell'ultimo non si hanno criterii per l'analisi, e allora rimanendo incertissima, deve essere considerata come un'approssimazione, la cui vera interpretazione esige la scoperta di nuovi fatti.

2934. Quando una sostanza è volatile, non v'ha cosa più facile della determinazione della densità del suo vapore. Il più comodo processo consiste in generale nel riscaldare un pallone terminato in punta, contenente un eccesso della materia, in un bagno la cui temperatura salga a 20 o 40° al disopra del punto d'ebollizione della sostanza. Quando l'eccesso della materia è cacciato dal vaso d'ebollizione si chiude la punta di questo per via d'un cannello. Si ottiene per tal modo un vaso pieno di vapore ad una nota temperatura, sotto la pressione atmosferica, al momento in cui si è chiuso il pallone. Determinando il

volume del pallone e il peso della materia contenutàvi, si hanno tutti gli elementi necessarii a calcolare la densità del vapore.

Questo processo non è applicabile che a sostanze omogenee e perfettamente pure. Difatto, siccome bisogna adoperare un eccesso di materia per espeller l'aria del pallone, è chiaro che se rinchiudesse qualche impurità formata da una sostanza più fissa, qnesta si concentrerebbe nel vaso, e accrescerebbe di molto il peso apparente del vapore. Prodotti abbastanza puri da dare risultamenti analitici press'a poco esatti, potranno dunque per tal ragione somministrare viziosissimi risultamenti, quando si sottoporranno a un genere di prova, che esige una nettezza assoluta.

Ciò posto descriverò gli apparecchi che da molto tempo io adopero, e darò a conoscere le precauzioni che mi parvero necessarie nelle circostanze che possono offrirsi. Devo ricordare le modificazioni fatte a questo processo dal signor Mitscherlich. Consistono principalmente a sostituire ai palloni tubi cilindrici affilati da un capo. Siccome l'impiego di questi tubi esige delle caldaie di una forma particolare, non ho mai voluto servirmene, quantunque avessi da lungo tempo pensato a metterli in uso; ma sono intimamente persuaso essere la densità di vapore sì facile a determinarsi che ogni chimico vorrà certo giovarsene come d'un ottimo metodo di criterio per l'analisi dei corpi volatili. Bisognerebbe dnnque lasciar a quest'operazione tutta la sua semplicità, renderla essenzialmente pratica e tale infine che con una caldaia di ghisa ordinaria ed alcuni pezzi di fil di ferro si potesse eseguirla. Al che mi sono attenuto da principio e ho pensato ad attenermi non essendo mai stato mio pensiero il creare un apparecchio di più pei gabinetti di fisica, ma bensì dare ai chimici un processo semplice ed eminentemente pratico comechè esatto. Poi i tubi hanno il gravissimo inconveniente di offrire una troppo debole capacità, a meno che non si scelgano di tal diametro che difficilmente possano essere affilati, o d'una lunghezza che esige apparecchi costosi e poco maneggevoli.

2935. Per prendere una densità di vapore in qualuuque caso possa darsi in pratica bisogna essere proveduti di varii apparecchi ben provati cioè:

1.° Una bilancia che può pesare cento grammi colla differenza a dir molto d'un milliagrammo: ed ora se ne costruiscono di ottime nelle officine di Fortin che non

abbisognano della doppia pesata, e che nel modello adottato, riuniscono la conveniente squisitezza ad una rapidità sufficiente nella pesata. Il loro prezzo, che non ammonta a più di 150 fr. le renderà ben presto comunissime, e il gusto della chimica di precisione si diffonderà in Francia appena saranno più generalmente conosciute.

2.° Un termometro, che può innalzarsi sino all'ebollizione del mercurio. Quelli di Collardeau non lasciano cosa alcuna a desiderare.

3.° Un barometro esatto.

4.° Una campana stretta, graduata a centimetri cubici della capacità di 100 o 150 centim. cubici, con un errore nemmeno d' un quinto di centimetro cubico. Non deve avere più di due centimetri di diametro.

Con questi apparecchi, che devono incontrarsi in tutti i laboratorii, si determineranno facilmente le densità di vapori che può aversi bisogno di conoscere.

Si sa che in generale la densità d'un vapore si deduce dal peso d' un volume dato di questo vapore misurato ad una temperatura e ad una pressione conosciute. Si riduce dunque col calcolo il volume a ciò che sarebbe sotto una temperatura di 0° e sotto la pressione di 0,760, e si ha così il peso di una frazione di litro del vapore. Si ottiene il peso del litro e conseguentemente la densità paragonata all' aria, sendo conosciuto il peso del litro.

2936. Il vaso nel quale deve prodursi il vapore è una semplice boccia ordinaria di vetro puro, uniforme e non troppo grosso. La sua capacità può variare dai 250 ai 500 centimetri cubici. Non consiglio d' adoperarli più grandi, sendo generalmente inutile cosa: ma son di avviso che prendendoli più piccoli, e non dando loro a cagion d' esempio che cento centimetri cubici, possiamo incorrere in gravissimi errori. In tal caso gli errori ordinarii sulla determinazione di capacità hanno grandissima parte sul risultamento definitivo; si lava a parecchie riprese con l'acqua distillata la boccia, poi la si asciuga riscaldandola e immettendo dell'aria nell' interno per mezzo d'un soffietto. Quando una boccia è ad un tempo nettissima e secchissima, se ne ammollisce il collo vicinissimo alla pancia col mezzo della lucerna da smaltatore. Riscaldando per qualche tempo il collo si contrae e la grossezza del vetro rammollito aumenta. Quando possa credersi ottenuto sufficientemente un tal effetto, si stira il collo in modo da ottenere un lungo tubo capillare e ra-

pidamente si ricurva, sì da avere una direzione che faccia un angolo retto con la primativa del collo. Le figure indicano le diverse epoche di questa operazione, per altra parte semplicissima.

Si scalfisce il collo in *a*, con una pietra d' archibugio tagliente, e stirando un pò il tubo si rompe netto al punto contrassegnato dalla pietra. Si esperimenta allora il lembo capillare aderente al collo per via del cannello. S' ei si rammollisce, si chiude e si salda facilmente, la boccia può essere adoperata.

Accade bene spesso, e sopra tutto nelle boccie rimaste a lungo in luogo umido, che il vetro del collo diventi scaglioso riscaldato colla lampada. Altre volte il vetro si divetrifica e si indurisce; altra volta, in fine, la boccia è formata d' un vetro un po' piomboso, o a bella posta o perchè sieno entrati degli avanzi di cristallo nella composizione. In questi tre casi il vetro mal si fonde al cannello e la punta è difficilissima a chiudersi. È dunque utile lo sperimentar sempre la qualità di vetro, se non si vuol esporsi a fare un' esperienza che precisamente fallirebbe alla fine dell' operazione.

La boccia affilata, sendo secca e fredda, e rinchiudendo dell'aria che può generalmente considerarsi come secca, senza che ne derivi un gravissimo errore, può recarsi sulla bilancia con la punta aperta. Se può disporsi d'una macchina pneumatica, è meglio empirla preventivamente d' aria ben secca. Si colloca la boccia sotto la campana della macchina pneumatica, e vi si pratica il vuoto, poi le si ridona dell'aria che si costringe a passare attraverso d' un tubo pieno di cloruro di calcio. Rinnovando due o tre volte quest' operazione si giunge a disseccare esattissimamente l'aria che la boccia racchiude. Eseguita questa operazione si trasporta la boccia, la cui punta è sempre aperta sulla bilancia, e se ne fa accuratissimamente la tara. Si lascia quindi in riposo per dieci minuti e si verifica l'esattezza della pesata. Non è raro che la boccia abbia acquistato un aumento di due o tre millimetri, per l'aumento di temperatura che il contatto delle mani produsse. Quando il peso è divenuto stabile si prende la temperatura dell' aria contenuta nella stessa gabbia della bilancia, come pure l' altezza del barometro e se ne tien conto.

Quando non si è preso cura di disseccar l' aria racchiusa nella boccia, questa tara è troppo debole di alcuni milligrammi, sì che la densità provata diventerebbe

troppo forte. Ma nel caso anche il più sfavorevole, cioè quando l'aria è quasi saturata di umidità, l'eccesso di densità trovato non può in nulla modificare le conseguenze dell'esperienza.

Se la materia su cui si opera è di natura tale da reagire sull'aria atmosferica, bisogna allora riporre la boccia sotto la campana della macchina pneumatica e praticare il vuoto. Si restituisce dell'acido carbonico o dell'idrogeno e si ripete due o tre volte l'operazione. La boccia è così riempiuta d'acido carbonico o d'idrogeno puro. Questo caso sinora però fu rarissimo.

2937. Si riscalda in allora pian piano la boccia, poi s'immerge il becco nella sostanza naturalmente liquida, o fusa da un lene calore. Di mano in mano che la boccia si raffredda il liquor sale e si spande nell'intorno. Se ne fanno arrivare cinque o sei gramme più o meno circa.

Quando si opera sur un corpo liquido bollente verso i 100° o al di sopra, questa operazione è facilissima.

Ma se la sostanza è assai volatile, giunta appena nella boccia calda se ne sviluppano molti vapori che mescolandosi coll'aria arrestano lo assorbimento e producono bene spesso una dilatazione capace di espellere una nuova parte dell'aria della boccia. Alla qual cosa può rimediarsi mantenendo la punta immersa nel liquore, innaffiando la boccia con un pò d'atere solforico, soffiando per agevolarne l'evaporazione. L'assorbimento allora si fa rapido e il liquor sale nella boccia.

D'altra parte quando si opera sur una materia il cui punto di fusione è un poco elevato, si fissa nel collo a misura che vi perviene ed impedisce all'assorbimento di continuare.

Per ovviare a tale incoveniente bisogna prendere la boccia con una pinzetta riscaldarla sur un fuoco di carbone, sì che il tubo capillare partecipi allo innalzamento di temperatura. Immergendo in allora la punta nella sostanza liquefatta, questa risale senza figgersi e arriva alla pancia della boccia, ove se ne lascia pervenire una conveniente quantità.

Ciò fatto si dispone la boccia in un bagno ove deve terminarsi l'esperienza. Come liquido si adopera l'acqua se la materia bolle al disopra degli 80°.; l'olio se bolle al disopra dei 200°, e finalmente la lega fusibile di Darcet se la materia bolle più alto.

Si può con un bagno d'olio fisso portar la temperatura a 300°; ma allora bisogna far l'esperienza all'aria

aperta per evitare ogni probabilità di incendio. Con tale precauzione l'uso della lega fusibile diventa quasi sempre inutile per quanto riguarda le sostanze organiche.

In generale il bagno deve essere in istato di sopportare una temperatura di 20° almeno, meglio di 30 o 40°, al di là del punto d'ebollizione.

L'esperienza prova che fermandosi ad 8 o 10 gradi soltanto al disopra del punto d'ebollizione, la densità trovata sarà sensibilmente troppo forte. L'errore potrà essere d'un ventesimo o d'un trentesimo, come se le leggi di Mariotte e di Gay-Lussac non fossero rigorosamente applicabili a vapori presi troppo vicini al punto in cui potrebbero raccogliersi in liquido. Se si elevano a 20 o 30° al di là, la densità diviene esatta.

2938. Si fissa la boccia nel bagno chiuso in un bacino di ghisa con metodi semplicissimi (1). Prendo a cagion di esempio un triangolo di fil di ferro forte, coi lati ricurvi in forma di *s*. La boccia posata sul triangolo è tenuta in luogo da tre fili di ferro attaccati al triangolo, e che si ritorcono insieme al di sopra della boccia che per tal modo non può moversi. Si immerge il triangolo nel bacino e lo si tien fisso con tre pesi di piombo attaccati ad ogni lato. Si potrebbero immaginare molt'altre disposizioni analoghe.

Un termometro collocato nel bagno indica la temperatura. Si può postare anticipatamente il bacino sul forno sì che la temperatura del bagno si innalzi a 40 o 50°. Immergendo tostamente il triangolo e la sua boccia non si ha nulla a temere: si spinge il fuoco convenientemente sino a che siasi giunto al punto d'ebollizione della materia.

Se si opera in un bagno d'acqua si lascia riscaldar questa sino alla ebollizione, e si ha cura di mantenerla a tale temperatura per dieci minuti almeno, prima di chiuder la boccia.

Raggiunto che sia il punto d'ebollizione della materia vedonsi sfuggire dal foro della boccia alcuni buffi di vapore che producono ben presto un getto continuo. Quando tutto l'eccesso del liquido disparve e la boccia non racchiude più che del vapore, un tal getto si ferma e non si veggono più uscire che traccie di vapore di

(1) Dopo avere per lungo tempo adoperato il metodo che sto per descrivere, ho fatto costrurre un apparecchio semplicissimo che serve a stivare la boccia, a mantenerla in luogo e che porta i termometri necessarii. Tale apparecchio vendesi a Parigi dal signor Gourjon.

quando in quando a misura che lo innalzamento della temperatura ne determina la dilatazione e ne espelle piccole porzioni fuor della boccia.

Giunti e fermati ai 100°, non si sviluppa nulla che meriti d'essere calcolato in capo a qualche minuto. Però è meglio prolungare ancora un po' l'ebollizione dell'acqua per accertarsi che l'equilibrio della temperatura sia bene stabilito in tutto il sistema.

Per chiuder la boccia, mi servo del cannello e d'una piccola lampada ad alcool semplicissima. Consiste in un tubo di vetro munito d'un pezzo d'esca e d'un manico di fil di ferro di dieci o dodici centimetri di lunghezza. Egli è facile comprendere che non può adoperarsi candela, nè di sego, nè di cera a tal uopo, perchè la corrente d'aria calda che si innalza dal fornello la fonderebbe, e sposterebbe la fiammella in modo da rendere la chiusura difficilissima.

Col mezzo della piccola lucerna al di sotto della quale si colloca una lamina di ferro per impedire alla corrente d'aria calda di spostarne la fiamma si chiude in un momento il becco della boccia, per mezzo del cannello.

Basta quasi sempre ad accertarsi se il becco è chiuso soffiarvi sopra per raffreddarlo. Il vapore vi si condensa e forma una colonna liquida che la capillarità fissa al capo del tubo. Quando il becco non è chiuso, tale effetto non si produce.

2939. Se si opera sur una sostanza che esige l'impiego del bagno d'olio, sono necessarie precauzioni maggiori ad assicurarsi che la temperatura del bagno e quella del vapore sono ben identiche. Egli è facile comprendere, a cagione d'esempio, che quando la temperatura del bagno si innalza un pò presto l'olio è sempre più caldo del vapore il quale non riceve la sua temperatura che dal bagno d'olio medesimo. Il che non accade quando si ha un bagno temperatura costante come il bagno d'acqna bollente: perchè allora producendo la durata della ebollizione si è ben certi che l'equilibrio si stabilirà finalmente. Paragonando i due casi vedesi di leggieri il solo riparo che possa portarsi all'andamento del bagno ad olio.

Giunti a 15 o ai 20° al disotto del termine al quale vogliamo fermarci, bisogna chiudere tutte le bocche del fornello per soffocare il fuoco. La temperatura si innalza già più lentamente con questo metodo. Finalmente giunti

al 5° o 6° del termine dell' esperienza bisogna estrar il fuoco dal fornello. Allora l' elevazione della temperatura si fa certissima e si stabilisce l'equilibrio tra l'olio ed il vapore; giunti al voluto grado si chiude la boccia.

Nello stesso momento si determina la temperatura indicata dal termometro e la pressione che d'ordinario non ha avuto tempo di cangiarsi.

2940. Ritratto il bacino dal fuoco può levarsi il triangolo e la sua boccia. La si lascia gocciolare e raffreddire. Si stacca la boccia e la si asciuga accuratissimamente. Quando è pulita e fredda la si ripone sulla bilancia e se ne determina l'aumento o la perdita di peso provata. Si tien conto della differenza del peso.

Si immerge poi il becco della boccia nel bagno del mercurio: con una pietra da fucile lo si segna sotto il mercurio e se ne rompe la punta. Il mercurio rientra nella boccia e la riempie se l' eccesso della materia fu sufficiente ad espellerne tutta l'aria. Nel caso contrario riman dell'aria di cui si tien conto. La presenza dell'aria riduce l' esperienza alla condizione medesima che se si fosse adoperata una boccia più piccola d' una quantità eguale al volume d' aria: non ha altro inconveniente.

Per misurare il volume di quest' aria, si rompe poco a poco il collo capillare della boccia per mezzo d' una pinzetta, operando sotto il mercurio e fermandosi giunti che siasi alla parte in cui comincia ad espandersi. Senza tale precauzione riescirebbe impossibile travasare quest' aria per misurarla, e la distruzione del tubo capillare, che è sì poca cosa rispetto alla capacità totale della boccia, non ha alcuna importanza: l' errore che ne deriva può essere trascurato.

Rovesciando la boccia sotto una piccola campana si raccoglie l' aria e la si porta sull' acqua. Si travasa poi l'aria in un tubo graduato ove la si misura esattamente tenendo conto della temperatura dell' acqua. Quando la esperienza è ben fatta, si hanno di rado più di due o tre centimetri cubici d'aria, e tal volta mezzo centimetro cubico ed anche meno.

Quanto alla capacità totale della boccia, basta versare il mercurio racchiusovi in una campana graduata stretta per valutarlo con sufficiente precisione. Potrebbesi all'uopo vuotarla del mercurio, e pesare la boccia piena d'acqua, il che darebbe con maggiore esattezza la misura della capacità.

2941. Con tali dati è facile conoscere il peso del vapore e il suo volume, d' onde se ne deduce la densità.

Il peso del vapore è formato dall' eccesso di peso, della boccia piena di vapore, e dal peso d'aria spostata dalla boccia che bisogna calcolare. Dati il volume della boccia, la temperatura dell' aria al momento della pesata e la sua pressione si riduce questo volume a 0° e 0, 76 il quale volume corretto è convertito in peso, col mezzo del peso noto del litro d'aria in queste due circostanze. Siffatto peso, aggiunto all'eccesso notato dà il peso del vapore.

Il suo volume esige calcoli un po' più complicati, e primamente dilatata che siasi la boccia, bisognerà cercare che cosa sià divenuto il volume alla temperatura alla quale si è portato il vapore, il che è facile, perchè si conosce la dilatazione cubica del vetro, ad ogni grado del termometro nei limiti di questa sorta d' esperienze.

Avendo così il vero volume del vapore alla temperatura ed alla pressione sotto le quali la boccia fu chiusa lo si riconduce a 0°, e 0,76.

Quando è rimasto dell' aria nella boccia, si corregge anche il volume di quest' aria per l' umidità, la temperatura e la pressione, riconducendola a quel che sarebbe se fosse secca, a 0° ed a 0,76.

Sottraendo quest'ultimo volume dal precedente, si ha il vero volume del vapore.

Ma quando è rimasta dell' aria bisogna calcolarne il peso, per sottrarlo così da quello del vapore precedentemente trovato.

Eseguite queste diverse operazioni rimane il peso e il volume del vapore puro. Se ne deduce il peso del litro e quindi la densità del vapore.

Con un po' di destrezza in questa maniera di calcoli occorrono tutto al più dieci minuti per giungere al risultato. È chiaro del resto che ad onta del numero considerevole dei dati che intervengono, sendo tutti perfettamente noti, il risultamento finale può essere esattissimo, o tale almeno che basti alla determinazione di cui si tratta.

Un esempio renderà ancora più facile a seguirsi questi particolari.

Lo si trova nella serie degli esempi analoghi che ne son sembrati opportuni per agevolare al lettore l'uso dei metodi o dei calcoli necessarii all' analisi organica, e con ciò termineremo questo capitolo.

All' intelligenza degli esempi qui riportati, basta ricordarsi le seguenti cifre adottate.

	Peso atomistico.	Densità.
Ossigeno	100,	1,1026
Carbonio	38,26	0,4216
Idrogeno	6,25	0,0688
Azoto	88,52	0,9767
Cloro	221,32	2,4460

2942. *Acido acetico.* Siccome per la semplice dissec cazione del vuoto a freddo, può privarsi l'acetato neutro di piombo di tutta la sua acqua, il sig. Berzelius si è servito di questa sale per far l'analisi dell'acido acetico. Ardendo questo sale secco in un vetro d'orologio e pesando l'ossido o il piombo ottenuto, ha trovato esser questo composto di

31,48 acido acetico
68,52 ossido di piombo

100,00

Dal quale esperimento abbiamo il peso atomistico dell' acido col mezzo della proporzione seguente 31, 48 : 68, 52 :: x : 1394, 5: quest'ultimo numero rappresenta il peso atomico dell' ossido di piombo, ed x quello dell' acido acetico, dalla quale proporzione si deduce

$$x = \frac{31,48 \cdot 1394,5}{68,52} = 640,6$$

D' altra parte grani 1,060 dello stesso acetato secco, che rappresentano grani 0,333 d' acido acetico, hanno somministrato grani 0,574 d' acido carbonico, e grani 0,180 d' acqua con la combustione convenientemente eseguita.

0,574 acido carbonio racchiudono	0,1588 di carbonio
0,180 d'acqua racchiudono . .	0,0199 di idrogeno
	0,1543 perdita rappresentante l'ossigeno
	0,3330 peso dell'acido.

Partendo da questa analisi può calcolarsi quanto avrebbero dato 640,6 d'acido acetico, e si troveranno i numeri seguenti:

3041,18 carbonio
38,24 idrogeno
298,18 ossigeno

640,60 acido acetico.

Resta ora a cercarsi il numero d'ogni atomo elementare che queste cifre rappresentano. Lo si ottiene, come è facile il comprenderlo dividendo, ognuno d'essi per lo peso atomistico dello stesso corpo. Si ha dunque per tal modo

$$\frac{304,18}{38,26} = 7,95 \text{ atomi di carbonio}$$

$$\frac{38,24}{6,25} = 6,12 \text{ atomi d' idrogeno}$$

$$\frac{298,18}{100} = 2,98 \text{ atomi d' ossigeno.}$$

Questi numeri differiscono appena di $C^8\ I^6\ O^3$ che deve essere la formola dell'acido secco, paragonando i risultamenti che si otterrebbero con quelli della sperienza.

Si ha di fatto:

Dal calcolo	$C^8 =$	306,08	oppure 47,5
	$I^6 =$	37,50	5,8
	$O^3 =$	300,00	46,7
		643,58	100,0
Dalla esperienza,	Carbonio . .	304,18	47,6
	Idrogeno . .	38,24	5,9
	Ossigeno . .	298,18	66,5
		640,60	100,0

Questa analisi, che ha già vent'anni, ne offre i piccoli errori, che non si scompagnano da quelle della stessa natura che oggidì si instituiscono. Quando sono di questo ordine, il che si ottiene sempre con materie pure, e con analisi accurate e ripetute finchè i risultamenti divengano costanti, si possono interamente trascurare: non cangiano le formole.

2943. *Acido benzoico.* Nelle antiche esperienze del signor Berzelius la vera composizione di quest' acido non fu conosciuta, perchè l'analisi ne fu istituita in istato di benzoato di piombo, che ritiene un atomo d'acqua senza che si possa levarglielo coi metodi ordinarii d'essiccazione. Questo errore fu rettificato dai signori Liebeg e Vohler che hanno analizzato il benzoato d'argento. Questo sale

è anidro e s'analizza ardendolo in un crociuolo di porcellana. Lascia per residuo dell'argento metallico.

Grani 0,827 di questo benzoato han dato 0,389 di argento. Da tal dato si ha

0,827 : 0,389 : : x : 1351,6, rappresentando con x il peso atomistico del benzoato d'argento, e quello dell'argento con 1361,6. Dal che si deduce

$$x : \frac{1351,6 \ . \ 0,827}{0,389} = 2873,4$$ peso atomistico del benzoato.

Siccome questo benzoato deve racchiudere un atomo di ossido d'argento si avrà per differenza, il peso atomistico dell'acido

2873,4
1451,6 peso atomico dell'acido benzoico.

1421,8

D'altra parte 0,600 dello stesso benzoato che racchiudono 0,2964 d'acido secco, sendo arsi dall'ossido di rame hanno dato 0,122 d'acqua e 0,797 d'acido carbonico. Dal che si deduce

0,122 acqua =	0,0135	idrogeno
0,797 acido c. =	0,2205	carbonio
	0,0624	ossigeno o perdita
	0,2964	acido analizzato

Calcolando questi numeri, la composione dell'acido benzoico, prendendo il peso atomistico precedente, si avrebbe

Carbonio . . .	1057,9	o atomi 27,66
Idrogeno . .	64,7	10,36
Ossigeno . .	299,2	2,99
	1421,8	

Questi numeri si approssimano tanto alla formola C^{28} I [10] O^3 che sarà considerata come vera se la si paragona con dati somministrati dalla esperienza: perchè allora si vedrà sparire una leggere anomalia che qui si manifesta, e che deriva dell'essere il peso atomistico dell'acido un po' troppo debole, anche il carbonio un po' debole, e dal sommarsi insieme questi errori sendo della stessa natura.

C [28]	1071,28	74,7
I [10]	62,50	4,3
	300,00	21,0
	1433,78	100,0

L'esperienza aveva dato:

Carbonio	1057,9	74,4
Idrogeno	64,7	4,5
Ossigeno	299,2	21,1
	1421,8	100,0

Tale analisi con molta accuratezza istituita da due valentissimi chimici dei nostri giorni, mostra quanto sia dilicata ogni ricerca sopra sostanze di un peso atomistico elevato. Di fatto un errore d'un centesimo in questo peso, che sarebbe nullo nel caso dell'acido acetico, può qui produrre un errore equivalente quasi ad un atomo di carbonio, e tale relativamente all'idrogeno che non si può giammai in simil caso fidarsi al peso atomistico per determinare la quantità di questo elemento.

L'acido benzoico sublimato e poi fuso racchiude un atomo d'acqua, come lo prova l'analisi seguente: 0,400 d'acido danno 1,004 acido carbonico, e 1,180 di acqua che rappresentano:

0,2778	carbonio, oppure	69.45
0,0199	idrogeno	4.99
0,1023	ossigeno	25,56
0,4000		100,00

Calcolando sui dati di questa analisi il numero d'atomi che rappresenta si troverebbe:

1,81 atomi carbonio oppure	28,3	carbonio
0,79 atomi idrogeno	12,3	idrogeno
0,2556 atomi ossigeno	4.0	ossigeno

Da cui si deduce la formola $C^{28}\ I^{12}\ O^{4}$, e siccome è noto che l'acido secco è formato da $C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$, quella dall'acido sublimato diventa $C^{28}\ I^{10}\ O^{3} + I^{2}\ O$.

Tali risultamenti sono confermati dalla densità del vapore dell'acido benzoico, eguale, stando alla mia esperienza ed a quelle del signor Mitscherlich a 4,270 circa. Or il calcolo ci dà

28 volumi di carbonio	28 . 0,4216 = 11,8048
12 idem di idrogeno	12 . 0,0688 = 0,8256
4 idem d'ossigeno	4 . 1,1026 = 4,4104
	17,0408

Se tutti questi volumi si condensassero in un solo, si avrebbe dunque 17,04 per la densità del vapore, ma un vapore così pesante non trovasi mai nelle sostanze che bollono ad una temperatura più bassa del mercurio. Altre

esperienze ne insegnarono inoltre come in generale, per gli acidi idratati, ogni atomo somministri quattro volumi di vapore, come appunto negli idracidi. Dividendo per 4 il numero precedente si ha

$$\frac{17,0408}{4} = 4,2604$$

numero che s'accorda con 4,270 somministrato dalla esperienza.

2944. *Morfina*. La strada da seguirsi in qualsivoglia ricerca sulla composizione delle basi organiche, fu sì chiaramente indicata nella memoria notevole in cui il signor Liebig fe' conoscere il suo ottimo condensatore, che basterà riprodur qui uno degli esempi da lui citati.

Assicuratosi che la morfina perde a 120° tutta la sua acqua di cristallizzazione, l'esaminò dopo averla disseccata a tale temperatura.

0,365 di questa morfina han dato 0,955 d'acido carbonico.
0,553 idem han dato 0,318 d'acqua.
0,619 idem han dato 24,39 centimetri cubici d'azoto a 0° e 0,76, a gaz secco.

Il carbonio e l'idrogeno si calcolano colla scorta della composizione conosciuta dell'acido carbonico e dell'acqua. Quanto all'azoto si sa che un centimetro cubico di questo gaz a 0° e 0 76, pesa, quando è secco, grani 0,001267, dal che si può calcolare il peso del volume di gaz ottenuto.

Queste tre determinazioni dunque danno, riducendole a 100 parti di morfina secca:

Carbonio	72,3
Idrogeno	6,3
Azoto	4,9
Ossigeno	16,5
Morfina secca	100,0

Il peso atomistico della morfina può ottenersi in diversi modi; ma il metodo adoperato dal signor Liebig è semplice al par che elegante, e merita la preferenza. Consiste, come già abbiam veduto, nel determinare l'aumento del peso che subisce, quando la si sottomette all'azione d'una corrente d'acido idroclorico secco, sendo la materia mantenuta in un bagno d'acqua bollente.

0,600 di morfina avendo assorbito 0,076 d'acido idroclorico, basta la proporzione seguente per trovare il peso atomistico della morfina.

$$0,600 : 0,076 :: x : 455,14 \ldots \quad x = 3593.$$

Se si cerca adesso coi dati dell'analisi elementare quale sarebbe la composizione di 3593 parti di morfina, si otterranno numeri corrispondenti esattissimamente alla formola C^{64} I^{36} Az^{2} O^{6}, che dà di fatto:

C^{64} =	2598,8	72,2
I^{36} =	224,6	6,2
Az^{2} =	177,0	4,9
O^{6} =	600,0	16,7
	3600,4	100,0

L'esperienza ne insegna inoltre che 100 parti di morfina anidra provengono da 106 o 107 di morfina cristallizzata, che ne racchiudono quindi 6 o 7 d'acqua di cristallizzazione. Quest'acqua contiene presso a poco il terzo dell'ossigeno trovato nella morfina anidra, sicchè la formola della morfina cristallizzata sarebbe

$$C^{64}\ I^{36}\ Az^{2}\ O^{6} + I^{4}\ O^{2}$$

2945. *Canfora*. L'analisi elementare della canfora ordinaria nelle esperienze già pubblicate in parte hanno dato:

Per 0,409 di canfora 0,383 d'acqua e 1,167 d'acido carbonico; da cui si deduce la formola seguente

			Esper.
C^{10} =	382,6	79,28	79,5
I^{8} =	50,0	10,36	10,4
$O^{1/2}$ =	50,0	10,36	10,1
	482,6	100,00	100,0

La qual formola altro non è, ed è facile avvedersene, che un'approssimazione, finchè il peso atomistico della canfora non sia dato: ma si può ottenerlo con diversi metodi.

Posta in un provino pieno d'acido idroclorico secco la canfora si liquefà ed assorbe il gaz. Pesando la quantità della materia adoperata, e misurando l'acido assorbito si trova che alla pressione di 0,760, l'acido assorbito da gr. 1,019 di canfora è eguale a 145 centimetri cubici a 0°. Riducendo questo gaz in peso si trova dunque

1,019 canfora	81,3
0,235 acido idroclorico . . .	18,7
	100,0

Può dunque stabilirsi la proporzione seguente:

$$1{,}019 : 0{,}235 :: 455{,}14 : x \quad . \quad . \quad x = 1972.$$

Ma quadruplicando l'atomo approssimativo dedotto dalla

analisi elementare, si trova 1930, 4, la qual cosa indica che se l'idroclorato di canfora è un sale che si possa considerar come neutro, il vero atomo di canfora sarà $C^{40} I^{32} O^{2}$.

Tuttavia, siccome non si ha prova che questo sale sia neutro, ed importa verificare questo risultamento con altri metodi, si è presa la densità del vapore di canfora, avendo cura di far salire la temperatura un pò che non si è fatto nelle esperienze già pubblicate su tale proposito. Reco i dati ed un esempio di questa specie di calcolo.

Si pesò anticipatamente la boccia, sendo il barometro a 0,742 e il termometro a 13° 5. Riscaldata la boccia e il suo becco ad un fuoco di carbone se ne immerse la punta nella canfora fusa. Vi si lasciarono entrare circa 15 grani di questo corpo, e portata la boccia nel bagno d'olio, si riscaldò bel bello sino ai 235.° Si ritirò il fuoco in gran parte, e il bagno si alzò nondimeno sino ai 244°, ove divenne stazionario per qualche tempo. Chiusa la boccia e pesata di nuovo, aveva acquistato in peso grani 0,708.

Si è rotta la punta sotto il livello del mercurio e la boccia si è perfettamente riempiuta. Misurando il mercurio che empieva la boccia, si sono trovati 295 centimetri cubici.

Questi diversi dati bastano a calcolare esattamente la densità del vapore di canfora. Il peso del vapore si compone del peso apparente 0,708 e del peso dell'aria racchiusa nella boccia quando se ne è fatta la tara. Si trovò il peso di questa con le formole seguenti:

$$\frac{295 \cdot 0{,}742}{0{,}760} = 288 \text{ volume dell'aria a } 0{,}760 \text{ e } 13°{,}5$$

$$\frac{288}{1 + (0{,}00375 \cdot 13°\,5)} = 274 \text{ id. dell'aria a } 0{,}760 \text{ e } 0°.$$

$$274 \cdot 0{,}0012991 = 0 \text{ gr. } 3559 \text{ peso dell'aria.}$$

E però il peso del vapore sarà eguale a

$$\begin{array}{r} 0{,}3559 \\ 0{,}7080 \\ \hline 1{,}0639 \end{array} \text{ peso del vapore.}$$

Il suo volume poi si ottiene per mezzo dei calcoli seguenti: la temperatura indicata dal termometro era di 244° ma è noto, dalle esperienze dei signori Dulong e Petit che questa temperatura si riduce a 239° reali, cioè

gradi indicati dal termometro ad aria. Gli stessi fisici han dimostrato che a questa temperatura, partendo da 0° il vetro s'è dilatato d'un 1/35000 del suo volume a 0°, per ogni grado del termometro. Il volume della boccia al momento in cui fu chiuso era dunque di

$$295 + \frac{295 \cdot 239}{35000} = 297 \text{ cent. cubici,}$$

volume del vapore a 239° sotto la pressione di 0,742. Questo volume corretto sarà dunque

$$\frac{297 \cdot 0{,}742}{0{,}760} = 290 \text{ a } 0{,}760$$

E però, eseguita ogni correzione, 153, 5 centimetri cubici di vapore di canfora supposta a 0° e 0,760, pesano grani 1,0639. Dal che si deduce

$153{,}5 : 1000 :: 1{,}0639 : x \ldots x = 6{,}930$ peso del litro
$6{,}930 : x :: 1{,}2991 : 1 \ldots x = 5{,}337$ densità riferita all' aria.

Dall'analisi e dal peso atomistico già ricordati si avrebbe:

40 volumi di carbonio	=	16,8640
32 volumi idrogeno	=	2,2016
2 volumi ossigeno	=	2,2052

$$\frac{21{,}2708}{4} = 5{,}3177$$

$$\frac{290}{1 + (0{,}00375 \cdot 239)} = 153{,}5 \text{ a } 0° \text{ e } 0{,}760$$

E però ogni atomo di canfora rappresenta quattro volumi di vapore, e il risultato dell'esperienza s'accorda in modo soddisfacente con quello del calcolo. La formola della canfora resta dunque fissata a $C^{40}\ I^{32}\ O^{2}$

2946. *Stearina.* La stearina pura ha dato i risultati seguenti, nell' analisi fattane del signor Lecanu.

Materia . . .	0,300	
Acido carbonico	0,846 = 0,23408	carbonio
Acqua. . . .	0,336 = 0,03729	idrogeno

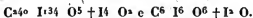
Riducendo in centesimi si avrebbe

78,02	carbonio
12,43	idrogeno
9,55	ossigeno
100,00	stearina.

Non conoscendosi alcuna combinazione della stearina, bisogna dedurre il suo peso atomistico da altre considerazioni. Ora è noto che *saponificando* 100 parti di stearina fissano circa 5 parti d'acqua e danno 96,8 d'acido stearico idratato ed 8 di glicerina idratata. Siccome questa reazione deve farsi in proporzioni atomiche, sarà d'uopo stabilire la proporzione seguente:

$$6806 : x :: 96,8 : 8 \ldots x = 562.$$

In questa proporzione si rappresenta la quantità di glicerina corrispondente a 6806, che è un atomo d'acido stearico idratato: ma $x = 562$ e l'atomo di glicerina idratata pesa 579: egli è chiaro che la reazione dà luogo ad un atomo di ciascuno di questi corpi. E però la stearina fissando dell'acqua si trasforma in

$$C^{140}\ I^{134}\ O^5 + I^4\ O^2 \text{ e } C^6\ I^6\ O^6 + I^2\ O.$$

Finalmente se due atomi d'acqua che figurano in queste formole si fissano nella reazione medesima, 100 parti di stearina danno 103 d'acido stearico o di glicerina, come è facile il calcolarlo con una proporzione tra i numeri 7385 e 7160 che rappresentano la somma del peso atomistico di questi due corpi idratati ed anidri. Siccome l'esperienza ha dato un risultato alquanto maggiore è probabilissimo che la stearina racchiuda i due corpi in istato anidro.

La stearina deve dunque contenere $C^{140}\ I^{134}\ O^5 + C^6\ I^6\ O^2$ e il suo peso atomistico si compone di questi pesi riuniti. Conterrà dunque

C^{146}	5586	78,02
I^{140}	875	12,20
O^7	700	9.78
	7161	100,00

Risultamenti che s'accordano colla analisi sopraccitate. Del resto siccome il numero degli atomi è grandissimo, e l'esperienza relativa alla fissazione dell'acqua lascia qualche cosa a desiderare, può essere utile il ricorrere alle seguenti verificazioni:

Vedesi che la stearina supposta anidra, racchiude esattamente 78 di carbonio, numero dato dall'analisi.

Supponendo che la stearina contenga un atomo d'acqua, non ne racchiuderebbe che 76, 7 di carbonio.

Se vi si ammettessero due atomi d'acqua, non ne conterrebbe che 75,6 di carbonio.

L'esperienza potendo dar conto del carbonio a un mezzo per cento circa, bisogna conchiudere che la stearina è veramente anidra.

Si noterà finalmente che nei stearati neutri, l'ossigeno della base stà a quello dell'acido come 2 : 5, il che si osserva pure nella stearina tra l'acido e la glicerina: ma non è qui opportuno il discutere se nella glicerina, l'acido e la base preesistano, oppure se sieno semplicemente prodotti nell'atto medesimo della saponificazione. Chi vuol ammettere una tale preesistenza, vedrà in questo rapporto una nuova prova dell'esattezza del peso atomistico attribuito alla stearina.

2947. *Cloral.* Preparata colla maggiore accuratezza per averla purissima, questa sostanza che contiene del cloro, del carbonio, dell'ossigeno e dell' idrogeno fu analizzata coi seguenti metodi. Se ne pesò in un tubetto otturato da una parte, 0.437, e vi si aggiunse nel tubo circa altrettanto di alcool puro. Fu preso un tubo di vetro verde di 18 pollici di lunghezza e vi si versò in fondo un po' di calce pura; vi si introdusse il tubetto che racchiude la materia, poi s' empì il tubo di calce.

Fu riscaldato a rosso il tubo primamente verso la parte aperta facendo poco a poco progredire il fuoco verso il capo chiuso. Giunti presso al tubo contenente la materia, si è avuto cura di scansare una troppo viva ebollizione e la si ridusse lentamente in vapori. Di mano in mano che questi passavano su la calce incandescente, eccitavano una ignizione producendo del cloruro di calcio, dei gaz carburati e un deposito di carbone; fatta la decomposizione si lasciò raffreddare il tubo.

Fu presa la precauzione di diluire il cloral d' alcool, perchè il cloral puro, operando su la calce, produce una vera esplosione e tutto espelle fuori del tubo. Quando si comprime la calce per evitare un tale inconveniente l' incandescenza che si manifesta è sì viva che il tubo si fonde e screpola. Aggiungasi che il cloral è la sola materia sinora contenente del cloro la quale esiga una tale precauzione.

Non può in questa analisi adoperarsi la calce viva ordinaria che contiene sempre dei cloruri provenienti dalla cenere del combustibile che ha servito a prepararlo. Bisogna spegnere questa calce, lavarla sur un tela sino a che le lavature sieno esenti da cloruri, lasciarla seccare e calcinare a rosso senza romper troppo le piccole agglomerazioni formatesi nella disseccazione. La si-

racchiude calda ancora in una boccia smerigliata. Le agglomerazioni rotte in frammenti e introdotte nel tubo sotto questa forma offrono al vapore sufficienti sbocchi e sono quanto basta porosi per lasciarsene compenetrare, sì chè la decomposizione si fa perfetta e senza rischio di proiezione.

Raffreddato il tubo lo si rompe sur un foglio di carta, si prelevano le particelle di vetro che non hanno materie aderenti ed il resto si versa in una larga capsola. Si pone nella capsola un imbuto rovescio, colla punta in alto e in siffatto modo che la materia stia raccolta tutta sotto l'imbuto, dal buco del quale si versa poco a poco dell'acqua. Siccome la calce è molto divisa si spegne vivamente e sviluppa calore che basti a far nascere picciole decrepitazioni che proietterebbero la materia al di fuori ove l'imbuto non le rattenesse. Posta che siasi tant'acqua da formare una ben diluita poltiglia si cava l'imbuto, lo si lava e si riceve l'acqua di lavatura in una capsola, dove finalmente si versa un eccesso d'acido nitrico puro. Si favorisce la dissoluzione della calce riscaldandola alquanto e filtrandola per sbarazzarsi dal carbone. Filtrato il liquore e riunite le acque di lavatura in una boccia smerigliata, vi si versa del nitrato d'argento, si scuote vivamente la boccia, si lascia riposare e il liquore vi si chiarifica. Vi si aggiunge del nitrato d'argento finchè ve ne sia un eccesso: si agita ancora la boccia per qualche minuto e quando il cloruro pare abbastanza quagliato si versa il tutto in un vetro a piede conico. Si lava la boccia e si versano le acque di lavatura nel vetro.

Sendo raccolto il cloruro, si decanta il liquore chiaro e lo si mette in disparte. Anche il cloruro è riunito sur un filtro e lavato con acqua leggermente acidulata dall'acido nitrico puro. Quando le lavature non sono più offuscate dal sal marino, si asciuga il filtro.

Il filtro sendo secco se ne separa meglio che si può il cloruro d'argento. Si fa la tara di due capsole di porcellana un po' ineguali di grandezza. Nella più piccola si mette il filtro, e nella più grande il cloruro.

Si riscalda la capsola che contiene il filtro, sino a rosso; la carta si brucia, e quanto tutto il carbone è sparito, lo si versa sulla capsola che contiene il cloruro.

Si riscaldano allora le due capsole insieme, sino a che il fondo della capsola inferiore sia ben rosso. Si mantiene questa temperatura per dieci minuti, il che basta per fondere il cloruro d'argento.

Si lasciano raffreddare compiutamente le due capsole e le si pesano. L'aumento del peso dà quello del cloruro d'argento, da cui bisogna sottrarre quello della cenere del filtro, che nella massima parte dei casi non si innalza a più d'un milliagrammo se la carta è bene scelta.

Operando in siffatto modo, i 0,437 di cloral hanno somministrato 1,266 di cloruro d'argento che rappresentano 71, 6 di cloro per 100 di cloral.

D'altra parte, 0,631 dello stesso cloral hanno somministrato con la loro combustione, per via dell'ossido di rame, 0,379 d'acido carbonico e 0,045 d'acqua.

Questi diversi risultamenti ridotti in centesimi, danno

Carbonio	16,61
Idrogeno	0,79
Cloro	71,60
Ossigeno	11,00
	100,00

Il che ne conduce alla formola atomistica $C^4 I O Cl^3$ o $C^8 I^2 O^2 Cl^6$ o finalmente un multiplo qualunque della prima. Difatto la formola non ridotta darebbe

C^4	=	153,04	16,6
I	=	6,25	0,7
O	=	100,00	10,8
Cl^3	=	663,96	71,9
		923,25	100,0

Il peso atomistico del cloral può essere fissato con diversi spedienti. Difatto la densità del suo vapore determinata dalla esperienza uguaglia 5, 1, e calcolandola su la formola data si avrebbe

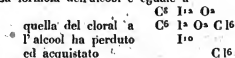
C^4	=	1,6864
I	=	0,0688
O	=	1,1026
Cl^3	=	7,3380
		10,1958

Supponendo che questa rappresenti due volumi di cloral si avrebbe, dividendo per 2 il totale precedente, 5,0979 per la densità del vapore di cloral, il che si accorda con la esperienza diretta. E siccome è probabile che l'atomo di cloral, come pure quello della maggior parte de' corpi neutri, sia capace di somministrare quattro volumi di vapore, bisogna conchiuderne che il vero

peso atomistico di questo corpo corrisponde alla formola $C^8 I^2 O^2 Cl^6$.

Il cloral proviene dalla azione del cloro su l'alcool; e siccome questa azione è semplicissima e si limita ad eliminar dell'idrogeno ed a fissare del cloro, può presumersi che la reazione s'operi in modo, da definire da sè stessa il peso atomistico del cloral. Bisogna dunque sottoporre il peso dato dal vapore a questa verificazione.

La formola dell'alcool è eguale a $C^8 I^{12} O^2$

quella del cloral a	$C^6 I^2 O^2 Cl^6$
l'alcool ha perduto	I^{10}
ed acquistato	Cl^6

per produrre un atomo di cloral per ogni atomo di alcool, il che per la semplicità dei rapporti rende la formola verisimigliantissima.

Quando si studia d'altra parte l'azione degli alcali sul cloral, vedesi che questo corpo si converte in acido formico ed in cloro-formio la cui formola è rappresentata da $C^4 I^2 Cl^6$. La formola ammessa pel cloral spiega benissimo questa reazione perchè ammettendo che l'acqua si fissi, cosa indispensabile, si ha

$$C^8 O^2 I^2 Cl^6 + I^2 O = C^4 I^2 O^3 + C^4 I^2 Cl^6$$

e siccome anche il cloro-formio si converte per l'azione degli alcali in cloruro ed in formiato, i fatti annunciati in questa formola saranno accompagnati dalla produzione d'un po' di cloruro e d'un po' di formiato che non impediranno almeno di cogliere il fenomeno fondamentale.

Per tal modo le proprietà, la produzione e le reazioni del cloral conducono alla formola $C^8 I^2 O^2 Cl^6$ che deve essere adottata sino a che siamo giunti a combinarli con alcuni corpi conosciuti e dotati di energiche affinità.

2948. *Salicinia.* Dall'analisi pubblicata dai signori Pelouse e G. Gay-Lussac la salicinia racchiude

Carbonio	55,49
Idrogeno	6,38
Ossigeno	38,13
	100,00

Se cercasi qual sia il numero degli atomi più semplici che convenga a questa analisi si trova

C^{16}	573,9	55,3
I^{10}	62,5	6,0
O^2	400,0	38,7
	1036,4	100,0

Ma siccome la salicinia è un corpo indifferente, e non forma alcuna combinazione, la formola non è verificata e può duplicarsi, triplicarsi, quadruplicarsi ec.

Anzi non v'è nemmen prova che sia un summultiplo esatto della formola reale della salicinia, perchè, senza sforzare i numeri somministrati dalla sperienza, si potrebbero ammettere altre formole. Mantenendo tali numeri esatti la formola indicata è la sola conveniente.

Ogni qualvolta si esamina un composto indifferente e fisso, come la salicinia, si incontrano le stesse difficoltà, e per giungere ad un risultamento alcun po' verisimile bisogna ricorrere allora a reazioni alteranti ed esaminarne i prodotti con la massima attenzione. In generale può dirsi che sottoponendo tali composti all'azione delle basi od a quella degli acidi siam quasi sempre certi di far nascere nuovi corpi d'un peso atomistico determinabile, unito col primo da semplici rapporti, che permettono di definirne l'atomo in modo sicuro.

Arrestandoci alle formole non ridotte l'analisi organica farebbe un primo passo. Quando il peso atomistico è determinato da convenienti esperienze se ne forma un secondo più essenziale del primo; finalmente quando da tali formole atomistiche deriva un concetto esplicativo, che può collegare insieme numerosi fenomeni, ed atto a far prevedere numerosi risultamenti, si può dire che sotto questo aspetto almeno la chimica organica è salita al grado di una vera scienza. Sotto un tal punto di vista ci proponemmo trattare di questa parte della chimica nel seguente capitolo.

CAPITOLO III.

CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA COMPOSIZIONE TEORICA DELLE MATERIE ORGANICHE.

2949. Finchè si pensò solamente a farsi ragione della natura e della quantità delle materie elementari che entrano nella composizione di una sostanza organica, finchè ci stemmo contenti a determinarne il peso atomistico con saggi precisi, ci rimanemmo nei dominii dell'esperienza. Se le materie adoperate son pure, i metodi esatti, e gli esperimenti con accuratezza e con diligenza condotti, i risultamenti ottenuti offrono tutti i caratteri d'un'assoluta verità.

Ma, supponendo che tutte le materie organiche fos-

sero analizzate, che il loro peso atomistico fosse in modo rigoroso determinato, la scienza potrebbe sussistere se tutti questi fatti stessero isolati e sconnessi? no senza dubbio, la vera chimica organica rimarrebbe ancora a crearsi. Perchè se le scienze si fondan sui fatti, cominciano però ad esistere in quel giorno in cui questi fatti, collegati da un sicuro concetto prendono il loro posto sistematico, e scoprono i voti da empire manifestando le idee e le previsioni che emergono da metodica disposizione.

Ma giunti a quest' ultima discussione siamo arrestati dalle difficoltà che saranno per lungo tempo inaccessibili senza alcun dubbio ai nostri modi di investigazione.

Alcuni chimici, a cagion d'esempio, vogliono che le materie organiche siano formate da elementi senza predisposizione riuniti, lasciando alle materie minerali la forma sotto cui generalmente si definiscono. Altri pretendono comune a tutti i composti questa mancanza di molecolare predisposizione.

E però, a cagion d'esempio, gli uni tengono il solfato di potassa siccome un corpo formato di potassa ed acido solforico e non credono l'alcool corpo formato d'idrogeno carbonato e d' acqua. Altri vanno più oltre supponendo che l'alcool e il solfato di potassa non racchiudano che gli elementi disuniti dei corpi binarii dai quali sono rappresentati.

Tutta la chimica attuale è fondata sur un punto di vista di antagonismo tra i corpi che ammirabilmente s'accorda coi fenomeni elettrici. Supponendo che la forza producente le combinazioni sia identica con l'elettricità, si spiega sì gran numero di fatti chimici che è naturalissimo ammettere effettuarsi sempre le combinazioni tra due corpi di contraria elettricità o si cimentino corpi semplici o si operi sopra composti. Tutte le teoriche della chimica minerale si fondano su questo generale concetto.

Poichè da una parte si mette in problema questa base della chimica minerale, che con ogni mio potere cerco trasportare nella chimica organica, o, ammettodola anche pei composti della natura morta se ne impugna l'applicazione nei prodotti della natura organica, bisogna necessariamente esaminare queste opinioni per quanto lo permette la natura delle cose.

2950. Ritter ha dato una teorica dell'acqua che consiste nel considerarla come corpo semplice. A dir suo le molecole d'acqua, ridotte in gaz dall'effetto ripulsivo dell'elettricità

negativa accumulata intorno ad essa, danno origine al corpo che chiamiamo idrogeno. Al contrario l'elettricità positiva accumulata intorno alla molecole acquee somministra il gaz ossigeno. In questi gaz il corpo pesante è l'acqua: l'elettricità non ha parte al loro peso. E però il loro volume, la loro densità, come pure tutti i fenomeni chimici che ne derivano possono essere agevolmente spiegati, ma questa teorica non conduce a nulla e diventa assurda da che esce dal circolo angusto in cui il suo autore l'ha costretta. Deve dunque considerarsi come un tratto di spirito che non merita alcun attenzione.

Un concetto che consiste a tener certi composti siccome formati di elementi senza predisposizione, mentre per molti altri si ammette esservi predisposizione molecolare, non ci fa fare alcun passo, non prevede nulla e va sempre bene per quanto può accadere rispetto ai composti che non definisce.

A tali caratteri si riconosce facilmente una teorica per lo meno inutile e bene spesso pericolosa.

Può dirsi lo stesso, quando si nega in generale ogni specie di predisposizione nei composti complicati. Ma qui le opinioni sono almeno consentanee e riacquistano il grado di teorica generale. Una tal maniera di considerare i corpi fu da parecchi chimici indicata, e in quest'ultimi tempi due valenti l'hanno simultaneamente sviluppata. Si fonda sopra idee relative alla forma ed alla disposizione delle molecole dei corpi, e nel concetto di questi due autori sarebbe impossibile rappresentarsi la struttura meccanica degli atomi composti se si ammettesse che durano le combinazioni binarie quando un acido ed una base formano un sale a cagion d'esempio.

2951. Non può collocarsi intera fiducia nei risultamenti che siffatte speculazioni somministrano nello stato attuale delle nostre cognizioni, perchè mentre taluni autori considerano le molecole come sfere, altri le considerano come cubi.

Ma anzichè prevalersi d'un tal argomento contro la base di questa dottrina, mi sembra più filosofico il conchiuderne essere la struttura meccanica degli atomi necessariamente difficilissima a ricostruire nel sistema delle idee generalmente ammesse dai chimici, poichè due ipotesi tanto diverse non possono nè l'una nè l'altra pervenirvi. Ma bisognerà accagionarne la chimica e i suoi concetti, o semplicemente attribuire alle imperfette nostre cognizioni in fatto di quanto risguarda la disposizione molecolare dei corpi, la cagione di tale imbarazzo?

Può propendersi alquanto per quest' ultima opinione senza però toglier giù da ogni speranza coloro che si dedicano alle difficili ricerche che abbiamo indicate.

A parer mio, dobbiamo al contrario incoraggiarli come chè per alcun tempo forse cotali studi rimarranno infruttuosi per la chimica; convenendo anche che la fisica molecolare sia accessibile ai nostri mezzi di ricerche bisognerà che un giorno si colleghi colla chimica.

Sinora la strada tenuta dalla chimica semplicemente consistette nel riunire dei fatti insieme per vie delle loro analogie, trar conseguenze dai loro rapporti e verificar questi con esperimenti che divengono viepiù sempre dilicati e sicuri. Seguendo tal via la chimica si è innalzata a considerazioni che ne procacciano poco a poco l'intima conoscenza dalle proprietà molecolari dei corpi.

Se paragoniamo questo metodo che in fin dei conti è quello dell'invenzione col metodo *a priori* tentato da ingegni di primo ordine, vediamo che questo rimane costantemente sterile. Se si volesse rendersi conto dei risultamenti lasciati da uomini di vaglia che si provarono nelle speculazioni della molecolare filosofia si vedrebbe che si riducono a nulla. La loro influenza tornò bene spesso funesta, deviando la mente dal metodo sperimentale; nulla ha prodotto che possa mettersi in confronto con le conquiste della chimica moderna. Quantunque si possa, in ragione anche dei progressi della chimica molecolare sperare alcuni più certi risultamenti degli attuali tentativi mi sembra non faccia d'uopo affrettarsi troppo nell'applicazione pratica delle idee di tal natura.

E però la storia delle scienze ne prova che forti ingegni fallirono nel loro intento provandosi discendere ai fatti particolari con un concetto astratto del disponimento molecolare dei corpi. Ne insegna che i più umili sforzi del chimico innalzandosi dai fatti alle idee generali, riescirono al contrario a svelar già alcun poco e in modo certo i misteri della natura molecolare dei corpi.

Bisogna conchiuderne che la chimica è diretta nelle sue indagini da un metodo che non è tanto vizioso da potersi senza ragione evidente respingere la natura del ragionamento che obbliga ad ammettere. La fiducia che sembra meritar questo metodo ne indurrebbe dunque a considerar come verisimile che i corpi semplici formino composti binarii, e che questi s' uniscano quindi senza perdere i loro caratteri per formar dei sali ec.

Le considerazioni che tendono a rovesciare questo si-

stema d'idee, non fondandosi sul fatti, si può senza prescinderne del tutto considerarle come una speculazione, insino a tanto che tradotte sinno in deduzioni verificabili dalla esperienza, e assolutamente incompatibili colle attuali idee della chimica.

Ammetterò dunque, finchè non sia provato il contrario, che gli elementi dei corpi binarii conservino la loro disposizione nelle combinazioni saline. Soggiungo che il sistema delle idee che ho adottato risguardante la natura organica e che consiste nell'assimilare le sue combinazioni a quelle della chimica minerale, non ha quasi a che far nulla con tali discussioni, dacchè si premette non essere le predisposizioni molecolari ammissibili nè nell'una nè nell'altra di questa classe de'corpi.

2952. Se esaminiamo, collocandoci al punto di vista generalmente ammesso nella chimica inorganica, i composti della natura organica, conviene primamente per intendersi separare questi ultimi in due distintissime classi.

Difatto gli antichi chimici hanno confuso tanti corpi sotto il titolo di materie organiche, basandosi sopra un semplice dato d'origine, che non è a maravigliarsi se si ha oggi un caos quasi inesplicabile a sciogliersi.

Considerata chimicamente una materia organica deve, a formare una specie, godere di certe proprietà facili a riassumere. Quando è cristallizzabile o volatile senza decomposizione ad una temperatura invariabile si può esser certi che è una sostanza particolare. Quando manca di queste proprietà, e può, almeno senza alterarsi, produrre combinazioni che le possiedono, è probabile che la materia sia pura e particolare. Quando finalmente non è dotato di alcuni di questi caratteri, è probabile che sia un semplice misto di diversi corpi.

Bisogna dunque rimandare alla fisiologia la storia delle sostanze le quali riduconsi ad organi o ad avanzi d'organi, come il ligneo, la fibrina, l'amido e tant' altri prodotti complessi che non interessano il chimico se non come materia prima delle sue operazioni. Accade di queste materie come dei minerali, di cui spetta la storia alla mineralogia, riservandoci ad estrarre i corpi definiti che racchiudono, o che si possono almeno creare coi loro elementi.

Riduco dunque la chimica organica allo studio dei composti definiti esistenti nel regno organico o prodotti da reazioni esercitate sovra sostanze che ne provengono.

Ma, ognun lo vede, questo è ancora un ricadere in una definizione unicamente basata su l'origine de' corpi e dipendente intieramente dalla propria loro natura. Ho cercato invano un' altra definizione e perchè appunto non mi fu possibile trovarla, fui condotto a credere che la chimica organica e la minerale si confondano.

Di fatto si può dir con tutta certezza che il cianogeno e l'idrogeno bi-carbonato risultanti sempre ed unicamente dalla modificazione dei corpi organici sono prodotti dipendenti dalla chimica minerale, mentre l'acido ossalico, l'alcool e l'etere, l'acido sulfovinico, l'urea sarebbero ma-organiche? cerco la differenza che separa questi corpi e non posso vederla.

2953. A creder mio non vi sono materie organiche: cioè vedo soltanto negli esseri organizzati apparecchi d'un effetto lento, che opera su materie nascenti e che per tal modo produce inorganiche diversissime combinazioni, con un piccol numero di elementi.

Gli esseri organizzati ripetono per mezzo delle combinazioni del carbonio cogli elementi dell'aria e quelli dell'acqua, quanto le grandi rivoluzioni del globo hanno prodotto per le combinazioni dell'acido silicico con le basi che a lui s'offrivano. Da una parte e dall'altra la stessa complicazione. Mi pare che i chimici i quali pretendono che le sostanze organiche abbiano alcun che di specifico nel loro disponimento molecolare, abbiano egual fondamento alle loro opinioni di quei minerologisti che non vogliono o non volevano vedere nei minerali se non specie chimiche ordinarie. Il signor Berzelius, che dovè sì a lungo combattere siffatte opinioni, e che ne trionfò sì ampiamente in quanto concerne le specie mineralogiche, s'è lasciato egli stesso preoccupare, quanto alla chimica organica, dal sistema di idee che già aveva distrutto.

Se mi fo' giusta ragione di tutte le cause della separazione sinora stabilita tra la chimica inorganica e la organica, possono raccogliersi nelle osservazioni seguenti.

In chimica organica vedesi un piccol numero di elementi produrre una moltitudine di combinazioni. Queste sono poco stabili e si modificano con sorprendente facilità. Le leggi di combinazione osservate nella natura inorganica sono insufficienti a dar ragione dei fatti notati nella natura inorganica, come se qualche cosa di vitale rimanesse sempre in questi ultimi, e loro desse l'impronto originale che fa sul momento riconoscere questi corpi.

Per tal modo comprendo come i chimici, i quali sulle prime avèano per semplice provvedimento d'ordine, poste insieme tutte le materie tratte dal regno organico, abbiano finito col considerare tale classificazione siccome fondata sulla ragione.

Ma ho già detto come sia facile il concepire che il carbone, l'aria e l'acqua, posti in rapporto sotto tante forme e in sì svariati apparecchi, possano produrre combinazioni diversissime nella natura organica. Non vediamo la chimica minerale complicarsi di mano in mano chè scopriamo nuovi principii d'azione?

L'instabilità delle combinazioni organiche, le loro singolari modificazioni son fatti che poteano presumersi, al vedere che gli elementi di cui si compongono potevano prestarsi ad una molitudine di combinazioni.

2954. Ho però da lungo tempo notato un carattere che si riproduce in molte sostanze organiche, supponendo sia tale la loro disposizione molecolare quale io me l'immagino; il qual carattere trovasi tanto di rado nella chimica minerale che potrebbesi a tutto rigore cercarvi la spiegazione delle proprietà che sembrano distinguere i composti organici dagli altri.

Di fatto, in molte combinazioni organiche esistono probabilissimamente due composti binarii in uno stato elettrico differente, e in ciascuno d'essi trovasi un elemento comune, il carbonio. Il carbonio ch'è elettro-positivo nell'acido diventa elettro-negativo nella base. Questa circostanza nella chimica minerale si riproduce soltanto rispetto al nitrato d'ammoniaca, ove l'azoto trovasi in due opposti stati nella base e nell'acido.

L'etere ossalico, a cagion d'esempio, sendo considerato come un composto d'acido ossalico, di idrogeno carbonato e d'acqua, ne offre il carbonio positivo nell'acido e negativo nella base.

Da tutto ciò deducesi una sola conseguenza, ed è che gli elementi possono combinarsi sotto una moltitudine di forme. Ma invece di limitar questa regola agli elementi dei corpi organici, non esito in dire che col tempo si estenderà a tutti.

2955. Se credo di qualche importanza il veder quanto prima sparire l'inutile barriera che separa ancora le combinazioni dei due regni, egli è perchè ho l'intimo e profondo convincimento che i futuri progressi della chimica generale saranno dovuti all'applicazione delle leggi osservate nella chimica organica.

Maneggiando sotto i nostri occhi i tre o quattro elementi che sotto tante forme riduce, la natura ne mostra quanto la scienza nostra nascente possa sperare dall'avvenire, e quali saranno le sue risorse quando si sapranno unire gli altri elementi con la scorta delle medesime regole.

E però, anzichè rimaner sorpreso che la chimica organica ne presenti nuovi tipi, maraviglio che non sieno più differenti di quanto lo sono dai tipi minerali corrispondenti, ed anzichè starmi contento a prender le regole dalla chimica minerale per riportarle nella chimica organica, penso che un giorno, e quanto prima forse, la chimica organica darà schiarimenti alla minerale.

Per tal modo i corpi organici meglio conosciuti si disporranno sotto leggi più semplici, mentre le forze della chimica minerale, meglio calcolate, faranno nascere composti più complicati; così si opererà la fusione di fatto che sarebbe ora intempestivo il tentare, comechè la si possa considerare come necessaria.

Ciò posto il leggitore non maraviglierà di vedere che nei corpi organici alcuni ve ne siano che si confondono per le loro proprietà con le sostanze minerali, mentre altri meno conosciuti sembrano scostarsene affatto.

2956. Le teoriche che andremo svolgendo non sono ancora senza dubbio assolute verità, e ognuno può pensarne quello che gli par meglio. Egli è pure evidente che gli autori, i quali per i primi le hanno emesse, o corroborate del loro assentimento, sono lontanissimi infin dei conti dal reputarle assolutamente vere. Queste teoriche vogliono essere giudicate sotto il rispetto di pura utilità attuale, perchè hanno per risultato immediato di classificar molti corpi in complessi d'uno studio più facile e di rappresentare in modo semplice una folla di fenomeni complicati. Inoltre lasciano prevedere un gran numero di nuove reazioni ed anche fanno presumere l'esistenza di corpi sconosciuti che possono essere creati coi metodi dalla stessa teorica indicatici.

Considerate sotto questo aspetto le teoriche, transitorie forse, che adottiamo in chimica organica, bastano, quando danno una spiegazione netta di fatti conosciuti: bisogna sempre preferire la più generale, la più semplice e segnatamente la più ricca di conseguenze suscettive di immediatamente tradursi in nuove esperienze. Lasciamo da un canto le teoriche che si trascinano, diremmo quasi, a rimorchio e che spiegano le obbiezioni suggerite dal

punto di vista antagonista, e non esitiamo a dare la preferenza a quelle da cui parte il movimento scientifico.

Indipendentemente dalle suesposte ragioni, che m' inducono a stabilire come principio che le leggi della chimica organica sono tanto semplici e schiette quanto quelle della chimica minerale, sarei disposto a farlo anche in virtù di un' ultima considerazione. A questo pensiero dobbiamo veramente le numerose ricerche delle quali la chimica organica va ogni giorno arricchendosi. Qual chimico si dedicherebbe a questo genere di studii col solo scopo di far conoscere la proporzione degli elementi d'una materia organica qualunque, se non animato dalla speranza di scoprire qualche impensato rapporto o qualche legge nuova e feconda? Ora queste leggi non possono stabilirsi se non ammettendo qualche disposizione molecolare che semplifica delle formole, ordinariamente troppo complicate, per comprenderne tosto i rapporti come lo proveranno i seguenti esempii.

2957. *Teoria degli amidi.* L'analisi dell'ossamido avendo fatto vedere che questo corpo racchiude :

4 atomi di carbonio
2 " d'ossigeno
2 " d'azoto
4 " d'idrogeno.

e l'esame delle sue reazioni avendo provato che si converte in ossalato d'ammoniaca, o in acido ossalico ed ammoniaco sotto un gran numero d'influenze, ne è derivata una teorica che fu ben tosto applicata a molti altri analoghi composti.

Si è supposto che l'ossamido possa essere rappresentato da due elementi binarii, l' ossido di carbonio e un' azoturo particolare d' idrogeno méno idrogenato dell'ammoniaca e che non fu ancora isolato. L' ossamido sarebbe allora sotto questa forma

$$C^2 O^2 + A Z^2 H^4$$

Fra questi due componenti, bisogna cercare quale sostenga la parte negativa, per esempio, e vi si arriva facilmente colla seguente considerazione : si sa in generale che un corpo che decompone l'acqua, s' impadronisce dell'idrogeno col suo elemento negativo e dell' ossigeno col suo elemento positivo. Ora siccome l' ossamido decompone l' acqua, per passare allo stato d' ossalato d'ammoniaca, si vede che l' azoturo d' idrogeno, il quale si impadronisce dell' idrogeno, deve essere l'elemento negativo, e che l' ossido di carbonio, che s'unisce all'ossigeno, deve rappresentare la parte positiva nel composto.

Il fatto ragionamento, rispetto all'ossamido, deve ripetersi in quanto risguarda l'urea, che contiene

4 atomi di carbonio
2 d'ossigeno
4 d'azoto
8 d'idrogeno.

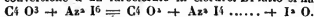
Si comporta affatto come l'ossamido, e si converte in carbonato d'ammoniaca, od anche in acido carbonico ed ammoniaco, decomponendo l'acqua sotto una moltitudine d'influenze. La sua formola decomposta in virtù delle seguenti considerazioni, diviene

$$C^4\ O^2\ \ Az^4\ I^8$$

ove si vede ricomparire l'ossido di carbonio e l'azoturo d'idrogeno già riconosciuti nell'ossamido. Inoltre, e per le stesse ragioni, l'ossido di carbonio sostiene qui ancora la parte positiva, e l'azoturo d'idrogeno sostiene la negativa. Si possono dunque ammettere, quasi come espressione della verità, i principii coi quali spieganṣi i caratteri dell' ossamido e dell' urea. Ma l' attento esame di questi caratteri ne conduce ad un più elevato concepimento, che dà alla teorica degli amidi un fortissimo grado d' interesse.

Ammettiamo per un istante che l'ammoniaca in ragione della sua natura idrogenata, possa funzionare come idrobase, alla maniera degli idracidi, e possa perdere in tutto o in parte il suo idrogeno, formando dell' acqua.

Diventa facile allora il conoscere come, con l'azione del fuoco, l'ossalato d'ammoniaca si converta in ossamido. La sua reazione rassomiglia a quella con la quale si spiega la conversione d' un idroclorato in cloruro. Di fatto si ha

$$C^4\ O^3 + Az^2\ I^6 = C^4\ O^2 + Az^2\ I^4 \ldots\ldots + I^2\ O.$$

Egli è pur facile comprendere la riproduzione dell'ossalato d'ammoniaca, o quella dell' acido ossalico e dell'ammoniaca, partendo dallo stesso punto di vista.

Perchè sotto l' influenza dell'acqua sola ad una altissima temperatura, l'ossamido si converte in ossalato d'ammoniaca :

Gli acidi determinano la formazione dell'ammoniaca e mettono dell'acido ossalico in libertà :

Le basi producono la medesima reazione, e danno luogo ad uno sviluppamento di ammoniaca.

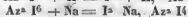
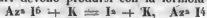
E però l' ossamido si comporta come un cloruro, che non contenendo nè acido idroclorico, nè ossido metallico, dà nondimeno dell'acido idroclorico ed un ossido sotto le indicate influenze.

Può dunque sembrar ragionevole il considerar l'ossamido come un corpo analogo ai cloruri, nel quale l'ossido di carbonio rappresenterebbe la parte del metallo e l'azoturo d'idrogeno la parte del cloro. Chiamando *amido* questo azoturo d'idrogeno si avrebbe dunque
Amiduro d'ossido di carbonio $= C^4\ O^2\ \ Az^2\ I^4$ ossamido
Bi-amiduro d'ossido di carbonio $= C^4\ O^2\ Az^4\ I^8$ urea.

Se questo nuovo aspetto si limitasse a più semplicemente esprimere i fatti indicati, non vi sarebbe ragione di dargli maggior attenzione: ma se ne conduce a preveder meglio, a meglio spiegare numerose reazioni, diventa allora necessario concedergli un posto tra le teoriche provisorie della chimica organica. A verificare l'aggiustatezza di questa teorica egli è necessario esaminare i fatti risguardanti il corpo negativo e il corpo positivo che si suppone nell'ossamido, come pure questa sostanza medesima, e vedere, non solo se v'ha qualcosa contro la verisimiglianza, ma sovrattutto se questi fatti potessero essere preveduti da una incontrastabile analogia.

2958. Notiamo primamente che se l'ammoniaca si comporta come un idracido, comechè in senso inverso, deve ancora comportarsi com'essi rispetto ai metalli, poichè perdendo dell'idrogeno, gli elementi residui formano un corpo elettro-negativo. Così riscaldando del potassio, del sodio per esempio, con dell'ammoniaca, devono formarsi degli amiduri di questi metalli, dei quali possono predirsi la composizione e le proprietà caratteristiche:

Gli amiduri devono prodursi con la formola:

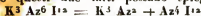
$$Az^2\ I^6 + K = I^2 + K,\ \ Az^2\ I^4$$
$$Az^2\ I^6 + Na = I^2\ \ Na,\ \ Az^2\ I^4$$

In altri termini, operando sull'ammoniaca, il potassio e il sodio devono somministrar due volumi d'idrogeno decomponendo quattro volumi d'ammoniaca.

Così operando sull'ammoniaca i citati metalli devono sviluppare la stessa quantità di idrogeno che se operassero sull'acqua. Tale è precisamente il risultato al quale i signori Gay-Lussac e Thenard son giunti nelle loro numerose esperienze.

Ma non hanno osservato un disparimento d'ammoniaca eguale ad un doppio volume di quello dell'idrogeno formato. Le loro esperienze non hanno mai dato, per quattro volumi d'idrogeno sviluppato, più di sette volumi d'ammoniaca decomposta. È dunque necessario ricorrere a nuovi esperimenti per verificare un tal punto di vista.

Del resto, siccome ciò che noi consideriamo qui come

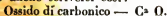
amiduro di potassio, si converte col calore in azoturo di potassio ed ammoniaca, e lo stesso azoturo si cangia in ammoniaca e potassa per l'azione dell'acqua, bisogna verificare se questi due fatti possano spiegarsi. Si ha

$$K^3 Az^6 I^{12} = K^3 Az^2 + Az^4 I^{12}$$
$$K^3 Az^2 + I^6 O^3 = K^3 O^3 + Az^2 I^6$$

La prima formola rappresenta l'azione del fuoco su l'amiduro di potassio: la seconda quella dell'acqua su l'azoturo che ne proviene. La prima di queste formole mostra quanto sia difficile la preparazione dell'amiduro di potassio, senza che si produca un po' d'azoturo, e ne spiega la differenza più sopra indicata tra le formole e le esperienze dei signori Gay-Lussac e Thenard.

Può darsi che le sostanze indicate ora sotto i nomi di cloruro d'azoto, di ioduro d'azoto non siano che cloruro o ioduro d'amido, ec.

2959. L'ossido di carbonio può a sua volta essere considerato come un radicale. In tale supposizione l'acido clorossicarbonico sarebbe un cloruro d'ossido di carbonio; l'acido carbonico e l'acido ossalico sarebbero ossidi.

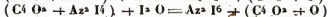
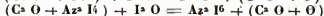
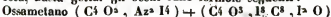
Le formole dell'acido ossalico e dell'acido carbonico possono anche scriversi così:

Ossido di carbonico — $C^2 O$.
Acido ossalico — $2 C^2 O + O$.
Acido carbonico — $C^2 O + O$.

Quella dell'acido clorossicarbonico sarebbe $C^2 O + Cl^2$.

Tornando all'ossamido e all'urea, si concepisce meglio la loro natura, perchè l'urea diventa analoga all'acido clorossicarbonico, e l'ossamido alla combinazione

$$C^4 O^2 + Cl^2.$$

Difatto l'azione di questi diversi composti sull'acqua, produrrebbe identici risultamenti:

$$(C^2 O + Cl^2) + I^2 O = Cl^2 I^2 + (C^2 O + O)$$
$$(C^4 O^2 + Ch^2) + I^2 O = Ch^2 I^2 + (C^4 O^2 + O)$$
$$(C^2 O + Az^2 I^4) + I^2 O = Az^2 I^6 + (C^2 O + O)$$
$$(C^4 O^2 + Az^2 I^4) + I^2 O = Az^2 I^6 + (C^4 O^2 + O)$$

Finalmente nell'ossamido e nell'urea troviamo i caratteri che appartengono ai cloruri, cioè la facoltà di combinarsi con composti del medesimo ordine e di neutra natura? Per convincersi che in tal modo procede la cosa, basta gettar gli occhi sulle formole seguenti:

Ossametano $(C^4 O^2, Az^2 I^4) + (C^4 O^3, I^8 C^8, I^2 O)$
Ossamido — Etere ossalico

Uretano $(C^2 O, Az^2 I^4) + (C^2 O^2, I^8 C^8, I^2 O)$
Urea — Etere carbonico

È evidente che così formolate queste combinazioni corrispondono a quelle che il sal marino produce coi zuccari di uva e di diabete.

E però, senza pretendere che questi diversi esempii vengano interpretati in modo conforme alla verità, si può dire che ammesso un corpo elettro-negativo $Az^2 I^4$, negli amidi, si giunge a spiegare un gran numero di fatti senza uscire dal circolo ordinario dei concepimenti chimici, e con un po' di riflessione possiamo prevedere l'esistenza d'un gran numero di nuove combinazioni.

2960. *Teoria degli eteri.* Questa teoria comprende fatti sì numerosi e degni tanto d'attenzione, che ne diam qui un riassunto conciso.

1.° L'alcool, per la sua analisi e la sua densità di vapore, è rappresentato da un volume di vapore d'acqua e da uno d'idrogeno carbonato;

2.° Trattato a caldo con l'acido solforico concentrato somministra l'etere solforico, rappresentato da due volumi di idrogeno carbonato o da uno di vapor di acqua.

3.° Gli idracidi, operando su l'alcool, formano composti eterati rappresentati da volumi eguali d'idrogeno carbonato e d'acido senz'acqua.

4.° Gli ossacidi producono con l'alcool dei composti eterati, nei quali l'analisi indica quattro volumi d'idrogeno carbonato, un atomo d'acido e due volumi d'acqua.

5.° Trattando questi ultimi eteri con gli alcali, l'acido che racchiudono ne è saturato, e gli elementi residui fissano due volumi d'acqua in modo da rigenerare dell'alcool.

6.° L'acido solfororico misto all'alcool produce immediatamente un composto acido ove l'analisi indica due atomi d'acido per quattro volumi d'idrogeno carbonato e quattro di vapor d'acqua. L'acido sulfovinico ha una saturabilità precisamente eguale alla metà di quella dell'acido solforico contenuto.

7.° Distillando l'acido solforico con dosi convenienti d'alcool, producesi un composto neutro, rappresentato da quattro volumi d'idrogeno carbonato, un atomo d'acido e un volume d'acqua.

Oltre queste combinazioni o principali reazioni, ve ne sono molt'altre che non possono recare alcun cambiamento nella teorica dedotta da queste e che non meritano una speciale menzione.

2961. In questa teorica si ammette che il gaz idrogeno bicarbonato fa funzione di base a modo dell'ammoniaca.

Spieganși allora in modo semplicissimo i fatti più sopra notati, che sarebbe difficile riunir altrimente a quel che sembra, poichè da parecchi anni s'è invano tentato di riescirvi. Ecco l'insieme dei composti ai quali s'applica una tale teoria.

$C^8 I^8$ — idrogeno bi-carbonato.
$C^8 I^8$, Cl^4 — liquore degli olandesi.
$C^8 I^8$, $I^2 O$ — etere solforico.
$C^8 I^8$, $I^4 O^2$ — alcool.
$C^8 I^8$, $I^2 Cl^2$ — etere idroclorico.
$C^8 I^8$, $I^2 Io^2$ — etere idriodico.
$C^8 I^8$, $C^4 O^3$, $I^2 O$ — etere ossalico.
$C^8 I^8$, $Az^2 O^3$, $I^2 O$ — etere nitroso.
$C^8 I^8$, $C^8 I^6 O^3$, $I^2 O$ — etere acetico.
$C^8 I^8$, $C^{28} I^{10} O^3$, $I^2 O$ — etere benzoico.
$C^8 I^8$, $2SO^3$, $I^4 O^2$ — acido sulfovinico.
BaO, $SO^3 + C^8 I^8$, SO^3, $I^4 O^2$—sulfovinato di barite.
$C^8 I^8$, SO^3, $IO^{1/2}$— Solfato neutro d'idrogeno carbonato.
$C^8 I^8$, $2SO^3 + I^2 O$ — acido etionico.
BaO, $SO^3 + C^8 I^8$, SO^8, $I^2 O$ — etionato di barite
$C^8 I^8$, $2SO^3$, $I^2 O^{1/2}$ — acido isetionico.
BaO, $SO^3 + C^8 I^8$, SO^3, $I^2 O$ — isetionato di barite.
$C^8 I^8$, PO^5 $I^2 O$ — acido fosfovinico
$2BaO + C^8 I^8 + PO^5$, $I^2 O$ — fosfovinato di barite sesquibasico.

2962. Insieme con questa teorica gli autori che l'hanno proposta ne aveano annunciata un' altra consistente nel supporre che l'etere solforico fosse esso stesso una base, cioè un ossido d'idrogeno carbonato, non ancora conosciuto nello stato libero. Ecco che cosa divengono le formole precedenti in tale ipotesi.

$C^8 I^8$, Cl^4 — liquore degli olandesi.
$C^8 I^8$ — idrogeno bicarbonato.
$C^8 I^{10}$ — radicale incognito.
$C^8 I^{10} O$ — etere solforico.
$C^8 I^{10} O + I^2 O$ — alcool.
$C^8 I^{10} + Cl^2$ — etere idroclorico.
$C^8 I^{10}$, Io^2 — etere idriodico.
$C^8 I^{10}$, $O + C^4 O^3$ — etere ossalico.
$C^8 I^{10}$, $O + Az^2 O^3$ — etere nitroso.
$C^8 I^{10}$, $O + C^8 I^6 O^3$ — etere acetico.
$C^8 I^{10}$, $O + C^{28} I^{10} O^3$ — etere benzoico.
$C^8 I^8 SO^3 + C^8 I^{10} O$, SO^3 — solfato neutro d'idrogeno carbonato.
$C^8 I^{10}$, $O + 2So^3 + I^2 O$ — acido sulfovinico.

$BaO, SO^3 + C^8 I^{10} O, SO^3 + I^2 O$ — sulfovinato di barite.
$C^8 I^{10}, SO^3 + C^8 I^{10} O, SO^3$ — solfato neutro d'idrogeno carbonato.
$C^8 I^{10} O, 2SO^3$ — acido etionico ed isetionico.
$BaO, SO^3 + C^8 I^{10} O, SO^3$ — etionato ed isetionato di barite.

A rappresentar quindi le stesse combinazioni, bisogna far intervenire ora $C^8 I^8$, ora $C^8 I^{10}$, il che complica e confonde il punto di vista, senza somministrare altra maggior guarentigia relativamente alla realtà del concepimento.

Il signor Berzelius, che ha recentemente fatta rivivere questa ipotesi, va ancora più in là. Considera l'alcool non più come un idrato d'idrogeno carbonato o d'etere, ma come un ossido d'idrogeno carbonato distinto. L'alcool diventa allora $C^4 I^6 O$. Ma in questa maniera di vedere l'acido sulfovinico $C^4 I^6 O + SO^3$ sarebbe un composto neutro e i sulfovinati $BaO, SO^3 + C^8 I^{12} O_2, SO^3$ sarebbero sale sesquibasici, il che par difficile ad ammettersi, quando vedesi che il primo di questi corpi è un acido molto energico, o che i sali da lui prodotti sono d'una perfetta neutralità. Tale modificazione alla seconda teoria sendo posta in disparte, riman sempre almeno la scelta tra essa e la prima, poichè a rigore l'una e l'altra rappresentano fatti conosciuti.

2963. Se si prova che queste due teorie non sono, in ultima analisi che varianti dalla medesima, si sarà semplificata assaissimo la quistione: ed è quanto il seguente confronto dimostra, a mio avviso, fuor d'ogni dubbio.

Ammoniaca $Az^2 I^6 = Az^2 I^6$
Idrocl. $Az^2 I^6, Cl^2 I^2 = Az^2 I^8 Cl^2$
Idriodato d'am. $Az^2 I^6, Io^2 I^2 = Az^2 I^8 Io^2$
Nitrato d'am. $Az^2 I^6, Az^2 O^5, I^2 O = Az^2 I^8, O + Az_2 O^5$
Solfato d'am. $Az^2 I^6, SO^3, I^2 O = Az^2 I^8, O + SO_3$

dal che derivano necessariamente queste conseguenze.

Se l'ammoniaca è una base che forma sali anidri cogli idracidi, e sali idrati cogli ossacidi, lo stesso accade dell'idrogeno carbonato.

Se al contrario l'idrogeno carbonato non diventa base che allo stato d'etere, l'ammoniaca in quella vece non diventa base che allo stato d'ossido.

Siccome sarebbe difficile e inutile il far subire questa rivoluzione ai composti ammoniacali, gli autori della teorica degli eteri pensarono bisognasse lasciar ad essi la

loro forma adattandovi le combinazioni dell'idrogeno carbonato. Potevasi scegliere fra due sistemi a quel tempo, ora la questione s'è un po' più rischiarata.

2964. Ricordiamo primamente le opinioni espresse nel 1828 dai signori Dumas e Boullay (*Annali di chimica e fisica*, t. 37, p. 41).

« Il risultato più immediato delle nostre indagini, consiste nel considerare l'etere solforico come una base, e l'alcool come un idrato d'etere. Si ottiene pure per la composizione di questi due corpi:

1 vol. vapore d'etere { 2 vol. idrogeno bicarbonato. 1 vol vapore d'acqua.

1 vol. vapore d'alcool { 1/2 vol. vapore d'etere. 1/2 vol. vapore d'acqua.

« E per gli eteri iponitrosi, acetico e benzoico, che abbiamo analizzati, è probabilissimo che sieno formati di

1/2 vol. vapore d'etere solforico
1/2 vol. vapore d'acido.

« L'etere ossalico fa eccezione e contiene

1 vol. vapore d'etere solforico,
1 vol. vapore d'acido.

« Ma gli uni e gli altri paragonati all'alcool, non differiscono se non in ciò che il volume di vapor d'acido è sostituito ad un egual volume di vapor acquoso.

« Ma v'ha un'altra maniera più generale di considerare la composizione di questi corpi, e consiste a riportare su lo stesso gaz idrogeno bi-carbonato, il carattere alcalino, e si possono così abbracciare con un sol colpo d'occhio le più svariate combinazioni di quest'ordine: noi diamo qualche importanza ad un tal punto di vista, e la sua semplicità ne induce a concedergli la preferenza su quello che abbiamo indicato.

» Trattasi di sapere se il gas idrogeno bicarbonato posseda veramente il carattere alcalino che gli assegniamo. Ora le prove seguenti non sembrano lasciare alcun dubbio su questo punto.

« Il sale che abbiamo ottenuto trattando l'etere ossalico con l'ammoniaca, contiene due volumi d'ammoniaca e due di gaz idrogeno bi-carbonato, che sostituiscono i due altri di gaz ammoniaco necessario a compire l'ossalato neutro d'ammoniaca. L'idrogeno bicarbonato ha dunque esattamente la stessa saturabilità dell'ammoniaca (1).

(1) Questo corpo è composto nell'indicato modo, ma è meglio assegnargli un'altra formola. E ossametano già ricordato.

« Nell'etere idroclorico ed idriodico, un volume di gaz acido è saturato da un volume di gaz idrogeno bi-carbonato, come pure negli idroclorati ed idriodati neutri d'ammoniaca, l'acido e la base si trovano combinati volume a volume: la saturabilità qui è ancora la stessa.

« Un atomo degli acidi iponitroso, acetico, benzoico, ossalico satura quattro volumi d'ammoniaca, ora negli eteri formati da questi acidi un atomo di ciascun d'essi satura esattamente quattro volumi d'idrogeno bi-carbonato. La saturabilità si trova ancora in questa circostanza.

» Finalmente nei sulfovinati, un atomo d'acido fosforico, è saturato esattamente da quattro volumi d'idrogeno bi-carbonato, come lo sarebbe da quattro volumi d'ammoniaca. La saturabilità si riproduce qui ancora in modo egualmente preciso.

« Continuando il confronto del gaz idrogeno bi-carbonato con l'ammoniaca, vediamo che quest'ultima base, combinandosi cogli idracidi, dà dei sali sempre anidri, mentre cogli ossacidi somministra sali proveduti sempre d'acqua di cristallizzazione, di cui è difficilissimo il privarli senza far loro subire un principio di decomposizione.

Ritroveremo gli stessi caratteri nelle combinazioni dell'idrogeno bi-carbonato cogli acidi. Gli idracidi formano tutti eteri anidri, cioè composti d'acido puro e d'idrogeno bi-carbonato. Tali sono sinora gli eteri idroclorico ed idriodico.

« Gli acidi ossigenati formano invece eteri idrati, cioè combinazioni d'idrogeno bi-carbonato d'acido e d'acqua.

« Quest'ultimo punto di vista comprende come vedesi dei composti in apparenza dissimigliantissimi; disgraziatamente non si ha modo oggidì di determinarne il vero valore. Il gaz idrogeno bi-carbonato, non essendo solubile nell'acqua, non può intaccare i colori del tornasole e della viola che servono comunemente di reattivi per gli alcali. Può obbiettarsi ancora che gli eteri considerati siccome sali, dovrebbero coi sali ordinarii operare doppie composizioni che però non si notano: ma tali fenomeni sono troppo conosciuti nei loro particolari, per formare una obbiezione fondata, e la nullità d'effetto potrebbe essere dovuta alla produzione di combinazioni solubili, analoghe ai sulfovinati.

« Con tutto ciò osiam lusingarci che l'opinione per noi discussa sarà ammessa: perchè il migliore di tutti i caratteri delle basi non è la proprietà di distruggere il carattere acido nei corpi che ne sono proveduti? e potreb-

bonsi citar molti sali più evidentemente neutri degli eteri? Poi il loro stato liquido o gazoso ha ben poco da fare al caso nostro; perchè si danno sali ammoniacali che sono liquidi e l'idrocianato d'ammoniaca non è lontano dallo stato gazoso ».

Indicando questa teorica, sperammo verrebbe prontamente ammessa e servirebbe di guida ai chimici nella discussione di fatti analoghi. Questa speranza è in parte fallita; se ne trasse partito senza ammetterla e fu sottoposta ad innumerevoli obbiezioni, ciascuna delle quali diccvasi decisiva, e delle quali nessuna era fondata.

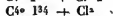
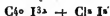
2965. Esaurite tutte le obbiezioni, si comprende come nei fatti relativi all'alcool ed agli eteri, si trovi quanto è necessario a stabilire una teorica, ma vuolsi piuttosto adottar quella che abbiamo indicata come meno probabile, anzichè l'altra da noi ammessa. Continueremo la discussione sotto un altro rispetto.

A tutto rigore può concepirsi possibile il rappresentare l'etere idroclorico non come un composto semplicissimo d'acido idroclorico ed idrogeno bicarbonato, ma siecome una combinazione di cloro con un carbonio di idrogeno sconosciuto, espresso dalle due formole

$$C^{8} I^{8} + Cl^{2} I^{2}$$
$$C^{8} I^{10} + Cl^{2}$$

quantunque non vedasi in tale supposizione alcun modo di fare scomparire le difficoltà relative alle proprietà ed alla produzione delle combinazioni di questa natura, e quantunque finalmente tale supposizione non abbia alcun vantaggio in suo favore.

Ma sappiamo che l'essenza di trementina si combina volume a volume con l'acido idroclorico: bisogna fare allora la stessa supposizione e si arriva alle formole seguenti:

$$C^{40} I^{32} + Cl^{2} I^{2}$$
$$C^{40} I^{34} + Cl^{2}$$

cioè, invece d'un idroclorato del composto conosciuto e semplicissimo $C^{10} I^{8}$, bisogna ammettere un cloruro del composto sconosciuto e bizzarro $C^{40} I^{34}$.

L'essenza di cedro si combina pure con l'acido idroclorico, e dà un composto che dovrà subire il processo medesimo: sicchè avremo

$$C^{20} I^{16} + Cl^{2} I^{2}$$
$$C^{20} I^{18} + Cl^{2}$$

In vece del composto conosciuto $C^{5} I^{4}$, che è l'essenza del cedro, si avrà dunque il composto sconosciuto $C^{20} I^{18}$.

La naftalina, di cui quattro volumi rappresentati da C^{40} I^{16}, formano combinazioni neutre, come quattro volumi d'idrogeno bicarbonato, quattro volumi d'essenza di trementina e finalmente quattro volumi d'ammoniaca o di idrogeno fosforato, la naftalina, dico, dovrà subire una tale modificazione.

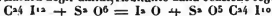
Per essere conseguenti i chimici sarebbero condotti a supporre sei combinazioni sconosciute, che si formerebbero dappertutto e che non si potrebbero mai cogliere; laddove l'ammoniaca, l'idrogeno fosforato, l'idrogeno carbonato, l'essenza di trementina, l'essenza di cedro e la naftalina, potrebbero combinarsi con una regola uniforme.

Tale ipotesi, già sì poco verisimile, non condurrebbe infin dei conti ad alcuno risultamento, poichè porrebbe in campo tutte le difficoltà senza mai sciogliere una, e vi aggiungerebbe al contrario la supposizione poco fondata della esistenza di diversi corpi d'una formola complicata e che non s'è giammai veduta.

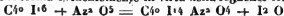
E però, trattata colle semplici risorse della chimica ordinaria, la questione diventa chiara abbastanza da dar campo a determinare la propria opinione. Tutti adesso convengono che la nostra teorica degli eteri dà conto di tutti i fatti conosciuti; abbiamo già veduto noi stessi, e ne convengo di nuovo, che l'altra spiegazione può pure soddisfare alle condizioni del problema. Non rimanevano più per decidersi che le considerazioni generali discusse; quando nuove osservazioni sparsero qualche lume su tali difficoltà. Ne parleremo nei seguenti paragrafi.

2966. Ma prima di abbandonare questo argomento, reputiamo ben fatto l'indicare in poche parole i risultati delle osservazioni più recenti che collegano ad un tempo alla teorica degli eteri ed a quella degli amidi nuovi gruppi di composti.

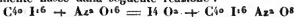
Il signor Mitscherlich si è assicurato, per esempio, che il bicarburo d'idrogeno o benzino si combina con l'acido solforico anidro in modo da formare un composto acido della natura degli amidi, risultante dalla reazione seguente:

$$C^{24}\ I^{12} + S^{2}\ O^{6} = I^{2}\ O + S^{2}\ O^{5}\ C^{24}\ I^{10}$$

Quest'ultimo composto sostiene le veci d'un acido, affatto analogo all'acido sulfovinico. La sua genesi ricorda quella che somministra l'ossamido e i composti analoghi.

Trattando la naftalina coll'acido nitrico il signor Laurent ha ottenuto una prima combinazione $C^{40}\ I^{14}\ Az^{2}\ O^{4}$: che si forma evidentemente in virtù della seguente formola

$$C^{40}\ I^{16} + Az^{2}\ O^{5} = C^{40}\ I^{14}\ Az^{2}\ O^{4} + I^{2}\ O$$

Questa combinazione, che è neutra, può riprodurre dell'acido nitrico e della naftalina sotto l'influenza degli alcali idratati.

Trattato di nuovo con l'acido nitrico dà un composto curiosissimo che contiene $C^{40}\ I^{12}\ Az^{4}\ O^{8}$, che evidentemente nasce dalla seguente reazione:

$$C^{40}\ I^{16} + Az^{2}\ O^{16} = I4\ O^{2} + C^{40}\ I^{16}\ Az^{2}\ O^{8}$$

Trattata cogli alcali idratati questa nuova sostanza rigenera ancora della naftalina e dell'acido nitrico.

Risulta chiaramente da questi fatti e da alcune analoghe osservazioni che il principio d'azione operante nella produzione dell'ossamido, si riproduce per molti altri composti, in modo da prodursi tra gli acidi e composti idrogenati qualunque.

Quanto può vedersi di più generale nei fatti già conosciuti è che la formazione delle combinazioni di questa specie accade di preferenza quando i due corpi posti a fronte sono anidri o lo è almeno uno di essi. Quale pur siasi la causa che impedisce i due corpi di contrarre una unione semplice e pura, egli è innegabile operarsi un principio di combustione tra certi loro principii senza che l'armonia delle altre molecole ne sia turbata; sì che restituendo gli atomi primamente sottratti, i composti primitivi si rinnovano.

Si converrà forse un giorno essere necessario classificare fra le combinazioni di questa specie alcuni corpi che prendono origine sotto l'influenza del calore, e di cui parleremo altrove.

Limitiamoci per ora a dimostrar come un fatto che quando le combinazioni sono ricchissime di molecole positive, come l'idrogeno; e quelle che racchiudono molte molecole negative, come l'ossigeno, il cloro, ec. reagendo sotto certe condizioni, e segnatamente quando son pure ed elevata è la temperatura, possono perdere quantità proporzionali ai loro elementi, allo stato d'acqua, d'acido idroclorico, ec. per effetto d'una vera combustione. Siccome la restituzione dell'acqua, dell'acido idroclorico o in generale del prodotto così formato rigenera le sostanze primitive, i composti di tal natura possono in certi casi esser meno riconoscibili di quanto su le prime potrebbesi credere.

2967. *Teorica delle sostituzioni.* Esaminando accuratamente l'azione del cloro su diversi corpi, fui indotto a stabilire le regole seguenti:

1.° Quando un corpo idrogenato è sottoposto alla

azione disidrogenante del cloro, del bromio, dell'iodio, dell'ossigeno, ec. per ogni atomo d'idrogeno perduto guadagna un atomo di cloro, di bromio, d'iodio, o un semiatomo di ossigeno;

2.° Quando il corpo idrogenato contiene dell'ossigeno, la stessa regola si osserva senza modificazione;

3.° Quando il corpo idrogenato racchiude dell'acqua, questa perde il suo idrogeno che non viene sostituito, e se partendo da questo punto gli si sottrae una nuova quantità d'idrogeno, sostituita come precedentemente.

Indotto una volta a stabilir queste regole, ne ho tentata l'applicazione a tutti i fenomeni da me conosciuti, e non ho incontrato alcun fatto che non giovasse a confermarle.

Ne citerò alcuni seguendo l'ordine più semplice:

1.° È noto che l'acido ossalico, sotto l'influenza dell'acido nitrico, si converte interamente in acido carbonico. Dalla formola $C^4\ O^3\ I^2\ O$ dell'acido ossalico si vede che i due atomi di idrogeno appartenenti all'acqua sono sottratti senza essere sostituiti e che rimane $C^4\ O^4$ oppure dell'acido carbonico;

Se l'acido ossalico avesse la formola ammessa da Dalong, $C^4\ O^4\ I^2$, la mia regola non vi sarebbe più applicabile, e dovrebbe farsi il compenso $C^4\ O^5$;

2.° L'acido formico, sotto l'influenza degli ossidi di mercurio e d'argento, si converte in acido carbonico e la formola $C^4\ I^2\ O^3$, mostra difatto che perdendo I^2 deve guadagnar O, il che lascia $C^4\ O^4$, oppure dell'acido carbonico;

3.° L'alcool, sottoposto all'azione disossidante dell'aria, si converte in acido acetico. L'acido clorico, ossidandolo, produce il medesimo effetto. Ammettendo che l'alcool racchiuda $C^8\ I^8$, $I^4\ O^2$, l'ossigeno deve portar la sua azione di preferenza su l'idrogeno carbonato e se leva I^4 li sostituisce con O^2. Ne nasce dunque $C^8\ I^8\ O^4$, cioè dell'acido acetico idratato rappresentato con $C^8\ I^6\ O^3 + I^2\ O$, e supponendo che l'acqua formata si unisca con l'acido, si avrebbe $C^8\ I^6\ O^3 + I^6\ O^3$, il che darebbe l'acido acetico al massimo di densità;

4.° L'alcool trattato col perossido di manganese e l'acido solforico si converte in acido formico. Ora, se in $C^8\ O^8$, $I^4\ O^2$ leviamo con questa ossidazione energica tutta l'I^8, bisognerà sostituirvi O^4; si avrà dunque in conclusione $C^8\ I^4\ O^6$, cioè due atomi d'acido formico anidro;

5.° Il liquore degli Olandesi $C^8 I^8 Cl^4$ si decompone al sole sotto l'influenza del cloro, e perde tutto il suo idrogeno. Deve guadagnare Cl^8 e produrre il cloruro di carbonio $C^8 Cl^4$ che il signor Faraday ha con questo mezzo ottenuto;

6.° L'acido idrocianico, sopposto all' azione del cloro perde tutto il suo idrogeno, E però la formola CiI deve convertirsi in CiCl, il che accade, come è noto, nella formazione del cloruro del cianogeno e dei corpi analoghi;

7.° L'olio d'amandorle amare $C^{28} I^{10} O + I^2$, sendo esposto all'aria perde I^2 e deve quindi acquistar O, e convertirsi in acido benzoico $C^{28} I^{12} O^3$, come accade.

Trattato col cloro lo stesso olio deve dare $C^{28} I^{10} O^2$, Cl^2, cosa conforme al fatto.

8.° L'olio essenziale di cannella $C^{36} I^{18} O^2$ si converte con l'azione dell'aria o dell'ossigeno in acido cinnamico $C^{36} I^{14} O^3$. Perde I^2 e acquista precisamente O come indicava la teoria.

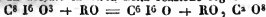
Sottoposto alla azione del cloro dà origine ad una combinazione cristallizzata che racchiude $C^{36} I^8 Cl^8 O^2$ perdendo I^8 ed acquistando Cl^8 il che s'accorda con le regole qui per noi adottate.

9.° Il zuccaro sendo formato, secondo la nostra teorica degli eteri, in modo da rappresentare l'etere carbonico, la sua formazione sarebbe $C^4 O^4$, $I^8 C^8$, I^2 O. Si sa che l'acido nitrico lo converte in acido ossalico, il che torna lo stesso come dire che I^8 essendo sostituito da O^4, ed I^2 sparendo senza sostituzione, deve rimanere dell'acido ossalico. Si ha difatto $C^{12} O_9$ che formerebbero tre atomi d'acido ossalico.

Lo zuccaro non si presterebbe a tale spegazione, se si ammettesse con Berzelius ch' ei contiene $C^{26} I^{21} O^{10}$. Nè si presterebbe di più ammettendo ch'ei non contiene acqua;

10.° Se l'alcool ha per formola $C^8 I^8, I^4 O^2$, il cloro può levare I^4 senza sostituirveli, sì che l'alcaool sarà convertito in etere acetico $C^8 I^8 O^2$, come diffatto accade. Partendo da questo termine ogni atomo d'idrogeno tolto sarà sostituito da un atomo di cloro, e senza occuparci dei composti intermediarii diremo che si forma del cloral $C^8 I^2 O^2 Cl^6$, ove si trova l'esatta applicazione di tal regola, stabilita coll'analisi di questo corpo.

11.° Lo spirito piroacetico è prodotto della decomposizione dell'acido acetico anidro. Si forma quando si distilla un acetato in virtù della reazione seguente

$$C^8 I^6 O^3 + RO = C^6 I^6 O + RO, C^2 O^8$$

L'acido acetico si converte dunque in ispirito ed in acido carbonico. Sembrerebbe probabile, stando alla sua formazione ed alle sue proprietà, che lo spirito piroacetico non contenga acqua.

Difatti, quando si tratta col cloro, perde I^2 ed acquista Cl^2, formando così la combinazione

$$C^6\ I^4\ O\ Cl^2.$$

2968. Se l'insieme di questi fatti fosse sufficiente a giustificare le regole più sopra esposte, diverrebbe chiaro che l'alcool ha per formola $C^8\ I^8$, $I^4\ O^2$, e allora tutta la teoria degli eteri sarebbe dimostrata.

Se si volesse al contrario considerar la teorica delle sostituzioni come non avvenuta ed attribuire la concordanza dei fatti con questa teorica ad un semplice caso, vi sarebbe ancora un'utile conseguenza da dedurre da tal discussione. Difatto, se non si fosse presa per guida la teorica degli eteri, difficilmente sarebbesi potuto dedurre alcun che dalla teorica dei corpi complessi che han servito di base a quella delle sostituzioni, e se quest'ultima può sembrare ardita, almeno i fatti sui quali è stabilita sono attinti alla scienza.

Le teoriche presentano dunque il vantaggio di studiare scrupolosamente tutti i fatti che le contrastano, sino a che sia provato che questi fatti sono mal veduti, o che la teorica deve esserne modificata. In una scienza senza teorica, come fu in questi ultimi tempi la chimica organica, i fatti inesatti possono facilmente moltiplicarsi, perchè non v'ha filo che ne conduca, e bisogna aspettarsi dal caso la scoperta delle verità che la teorica conduce a cercare ed insegna a scoprire.

2969. Potremmo da quanto precede essere indotti a paragonare i corpi grassi a veri eteri, ma sinora ne sembra non possa farsi in modo assoluto. Abbiamo già dato la formola della stearina:

$$C^{240}\ I^{234}\ O^5 + C^6\ I^6\ O^2.$$

Ma $C^6\ I^6\ O^2$ rappresentano due atomi di glicerina, il cui atomo sarebbe $C^3\ I^3\ O$. Rimane a sapersi se tale composto debba essere considerato come un ossido, o come un idrato. In questo ultimo caso la sua formola diverrebbe $C^3\ I$, $I^2\ O$. Non abbiamo alcuna esperienza che permetta di sciegliere tra queste due supposizioni.

L'analogia farebbe però propendere per l'ultima al vedere che la cetina si compone d'acidi anidri combinati con un carburo d'idrogeno che sembra puro e isomerico con l'idrogeno bi-carbonato.

Considerata sotto tal punto di vista la teorica dei corpi grassi esige dunque alcune sperienze per completarsi, e sono facili ora che il signore Chevreul ha poste le basi su fatti notati e discussi con tanta cura. Se le leggi di sostituzione sono giuste, bisognerà sommettere, a cagion d'esempio, la glicerina e l'ethal all'azione del cloro e studiarne i prodotti.

Avrà notato il leggitore, come in tutti i precedenti esempi ci furono di guida i risultamenti delle analisi separatamente presi, e studiati colla scorta delle reazioni fondamentali d'ogni sostanza: ed è l'unica maniera di pervenire a regole che tra loro colleghino i corpi con una vera analogia, quella delle loro reazioni.

La chimica organica, sì ricca di fatti particolari manca interamente di queste regole generali. La maggior parte di quelle date per tali nei trattati di chimica son pure illusioni delle quali è facile spiegar le cause e indicar le sorgenti.

Difatto, volendo in modo generale farsi ragione dell'effetto dei diversi agenti chimici, si è quasi sempre adoperato il legno, lo zuccaro, l'amido, la gomma, e per le materie azotate, l'allumina, la fibrina, la carne, il sangue, ec.; ora fra queste sostanze, le une devono essere escluse dal dominio della chimica pura, le altre appartengono tutte al medesimo tipo. Sicchè le reazioni notate ne conducono ad una generalità applicabile solo a questo tipo e non ad altri. Ed è come se dalle reazioni proprie dei metalli alcaline si volessero dedurre e stabilir regole per l'insieme dei metalli.

Queste regole di reazioni devono però andar innanzi a tutte le teoriche, e queste vogliono poi essere interpretate: e però è ben determinata la strada da tenersi nello studio della chimica organica. Moltiplicar le analisi, accuratamente seguire lo studio delle reazioni in tutti i loro particolari, e unire con un criterio di collegamento le due classi di fatti. Dal che deriveranno molte teoriche parziali che unitesi tra loro formeranno poi un corpo di dottrina.

2970. *Teorica delle combinazioni benzoiche.* Le ricerche del signor Robiquet che avean dato a conoscere fatti del maggior interesse per la teorica dei composti di che ci occuperemo, non formavano però un corpo di dottrina. I signori Wohler e Liebig stabilirono sopra analisi rigorose le basi di questa teorica alla quale non manca più che un'estensione atta a farvi rientrar dei composti

la cui intima natura ancora non conosciamo. Ecco i fatti principali:

1.° L'olio d'amandole amare spogliato d'acido idrocianico è un composto capace d'assorbir l'ossigeno e di convertirsi interamente in acido benzoico.

2.° Sotto l'influenza degli alcali idratati, somministra l'acido benzoico sviluppando dell'idrogeno.

3.° Prova per parte del cloro un'azione che lo converte in un corpo contenente del cloro, e proprio a reagire sull'acqua dando origine agli acidi idroclorico e benzoico.

4.° In questo composto il cloro può essere sostituito dall'iodio, dal solfo, dal cianogeno, e i composti che ne risultano operano sull'acqua in modo analogo.

5.° L'ammoniaca operando sul composto clorato produce dell'idroclorato d'ammoniaca ed una nuova combinazione della famiglia degli amidi.

6.° L'alcool cimentato con questo stesso corpo somministra dell'acido idroclorico e dell'etere benzoico.

Tutti questi fatti spiegansi colla teorica che sarà poi discussa. Ve ne son altri dei quali non può ancora aversi la chiave e che citeremo a loro volta.

1.° L'olio d'amandole amare non preesiste, e non si forma che col concorso dell'acqua.

2.° Le amandole trattate con l'alcool danno un prodotto particolare azotato l'amigdalina: può somministrare olio di amandole o di acido benzoico sotto l'influenza dell'acido nitrico.

3.° L'orina degli animali erbivori contiene un acido azotato, l'acido ippurico, che sotto diverse influenze si converte in acido benzoico.

2971. Pel momento, bisogna starsi contenti all'esame dei fatti che possono spiegarsi. Ecco le formole date dai signori Wohler e Liebig.

$C^{28}\ I^{10}\ O^{2}$ — radicale incognito . . . benzoilo.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + I^{2}$ — idruro di benzoilo. Olio d'amandole.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + Cl^{2}$ — cloruro di benzoilo.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + Ci^{2}$ — cianuro di benzoilo.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + S$ — sulfuro di benzoilo.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + O$ — acido benzoico anidro.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + O + I^{2}\ O$ — acido benzoico sublimato.
$C^{28}\ I^{8} + (C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + O) + I^{2}\ O$ — etere benzoico.
$C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + Az^{2}\ I^{4}$ — benzamido.

Ravvisato sotto il punto di vista che queste formole tendono ad esprimere, sembrerebbe che il benzoilo dovesse essere paragonato all'ossido di carbonio, e il cloruro di

benzoilo all' acido clorossicarbonico, come pure l' acido benzoico corrisponderebbe all'acido carbonico o piuttosto all'acido ossalico. Per lo che siam condotti ad ammettere

$C^{28}\ I^{10}$ — benzogeno.

$C^{28}\ I^{10}\ O^{2}$ — ossido di benzogeno formante un nuovo radicale analogo all'ossido di carbonio.

Il che suppone l' esistenza d' un carburo d' idrogeno particolare, senza però modificare le formole più sopra esposte.

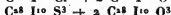
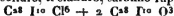
2972. Ma possono tutti questi fatti esprimersi in un modo differentissimo stabilendo le formole di tali corpi nel modo seguente:

$C^{28}\ I^{10}$ sarà il radicale benzoico.

Supponendo che questo radicale possa, come l'azoto, formare un alcali unendosi a sei volumi d'idrogeno, si avrà per l'idruro di benzoilo:

$$C^{28}\ I^{10}\ I^{6} + 2C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$$

Il cloruro, il solfuro, il cianuro, saranno rappresentati da

$$C^{28}\ I^{10}\ Cl^{6} + 2\ C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$$
$$C^{28}\ I^{10}\ Ci^{6} + 2\ C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$$
$$C^{28}\ I^{10}\ S^{3} + 2\ C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$$

Quanto alle altre formole saranno semplicemente

$C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$ — acido benzoico anidro.

$C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$, $I^{2}\ O$ — acido idratato.

$C^{28}\ I^{10}\ O^{8}$, $C^{8}\ I^{8}$, $I^{2}\ O$ — etere benzoico.

$C^{28}\ I^{10}\ O^{2}$, $Az^{2}\ I^{4}$ — benzamido.

E però tra i fatti conosciuti nulla si trova che possa condurci a scegliere positivamente tra i radicali supposti

$C^{28}\ I^{10}\ O^{2}$ benzoilo

$C^{28}\ I^{10}$ benzogeno.

S'ignora anche se nei composti sinora studiati il radicale trovisi sotto la prima piuttosto che sotto la seconda forma. Può con certezza da tali approssimazioni conchiudersi che le combinazioni benzoiche già studiate lasciano almeno libero il campo a tre teoriche diverse: e che bisogna aspettare nuove osservazioni prima di decidere sulla loro natura.

Tuttavolta in conseguenza delle osservazioni dei signori Wohler e Liebig questa è una delle parti più sviluppate della chimica organica.

2973. Da tal discussione, se io non m'inganno, deriva che non sarebbe del tutto falso il voler, per così dire, fondere ad un solo crociuolo si fatte combinazioni. Chi s'avvisasse riferir tutto alla teorica degli ossidi, chi dappertutto vedesse carburi di idrogeno idratati cadrebbe

nello stesso errore di chi si ostinasse a cercare dell' ossigeno nell'ammoniaca e dell'idrogeno nella potassa. Per coloro che si interessano alla teorica delle combinazioni organiche, la questione che or s' agita è di tal ordine appunto.

Giunti a questo punto i chimici saranno presto d'accordo e non si tarderà a convincersi che vi sono ossidi ed idruri in chimica organica, come nella chimica minerale, che si rassomigliano sotto certi aspetti e differiscono sotto altri, e che ad ogni gruppo è necessaria la sua teorica a parte.

Chi volesse, a cagione d'esempio, spiegare tutti i fatti della chimica organica supponendo che le sostanze che racchiudono sieno tutte formate con leggi accennate dalla teorica degli eteri cadrebbe probabilmente in errore. Lo stesso accadrebbe senza dubbio se, ad esempio del signor Berzelius, si ammettesse che in tutte le materie organiche ossigenate, l' ossigeno si trova come elemento negativo ed ossidante, e non mai allo stato d'acqua.

Una teorica generale delle combinazioni organiche non è più ora cosa proponibile. Chi scoprisse con una speculazione qualunque il modo col quale conviene considerare i composti organici in generale, presenterebbe da discutere ai chimici una opinione senza prove che probabilmente non sarebbe che di poca autorità nei particolari concetti.

Ma non così suppongo accadere d'una legge recentemente proposta e che consiste in dire:

Non potersi due corpi composti unire se non quando racchiudono un elemento comune o un elemento almeno isomorfo.

Non posso discutere il valore di tale proposizione sendosi limitato l'autore ad enunziarla. Egli è evidente che le combinazioni saline più conosciutee più pure soddisfanno a tal condizione e che i composti che se ne dividono sono generalmente meno conosciuti.

Ora, come altrove ho detto, di qual peso su le teoriche organiche può riescire una regola che ad essere dimostrata esigerà maggior tempo che non ne sia necessario alla chimica organica per stabilirsi sopra basi fisse? E come poter conformare le nostre idee a formole empiriche di tal natura, quando tutto ne prova che lo studio della chimica organica è precisamente il solo che possa condurci a scoprire le leggi più fondamentali delle combinazioni?

In siffatte oscure materie non bisogna quindi adottare una opinione esclusiva, ma al contrario gioverà meglio alla ricerca della verità il dare cittadinanza a tutte le opinioni, confrontarle con uno spirito di critica imparziale e soprattutto evitare ogni applicazione generale di una speculazione che sembrata sarebbe convenientissima per un caso particolare.

Se il lettore ha ben compreso i miei dubbi dividerà d'ora innanzi le mie speranze, e sarà convinto che il lavoro immenso che ne resta a compire, esige il concorso e gli sforzi conscienziosi di tutti i chimici: sono i fatti che ne mancano, e vi sono fatti a scoprirsi e gloria ad acquistarsi da tutti coloro che vorranno porsi all'opera.

2974. *Teorica dei corpi pirogenati.* Si indicano col nome di corpi pirogenati ed in particolare d'acidi pirogenati, sostanze risultanti dall'azione del fuoco su certe materie organiche. La loro formazione è sottoposta a regole, da lungo tempo mal conosciute, ma recentemente in ottima maniera determinate dal signor Pelouze, delle cui osservazioni uniremo qui i principali risultamenti.

Quando si riscalda un corpo organico puro v' ha un tempo in cui è impossibile resistere all'azione dissolvente del calore. Allora le sue molecole le più antagonistiche si combinano per formare un composto binario, e il resto degli elementi forma un più stabile composto poichè ha perduto due corpi, la cui tendenza ad unirsi in modo più intimo minacciava per così dire ad ogni istante la distruzione del composto primitivo.

Pelouze s' è assicurato che tale modificazione produce generalmente dell'acqua o dell'acido carbonico nei corpi ternarii di cui si è occupato. Tali prodotti sono difatto quelli che devono risultare dalla combustione del carbonio e dell' idrogeno a spese dell'ossigeno appartenente alla sostanza sottoposta all'azione del calore.

Quando una materia organica è giunta al grado in cui può effettuarsi la sua decomposizione pirogenata, e che la si mantiene a tale temperatura il fenomeno si compie senza sturbamento. Oltrepassando poi questo primo termine, e innalzandola a poco a poco, se ne può incontrare un secondo in cui si opera una nuova combustione e in cui si forma un nuovo prodotto pirogenato.

2975. Può anche derivare un segnalato contrasto per la gran differenza dei prodotti pirogenati ottenuti e la piccola distanza che separa le temperature alle quali sono formate.

Alla temperatura di 215°, a cagion d'esempio, l'acido gallico si converte in acido carbonico ed in acido pirogallico in virtù della seguente reazione.

$$C^{14}\ I^6\ O^5 = C^2\ O^2 + C^{12}\ I^6\ O^3.$$

Mentre se la temperatura sarà rapidamente portata a 250° si otterrà ad un tempo dell'acido carbonico, dell'acqua e dell'acido metagallico, senza che compaia la menoma traccia d'acido pirogallico. La formola seguente esprime questi ultimi risultati:

$$C^{14}\ I^6\ O^5 = C^2\ O^2 + I^2\ O + C^2\ I^4\ O^2$$

Molti esempi confermano queste prime osservazioni. E però l'acido malico si converte in acqua ed in acido malcico secondo la formola

$$C^8\ I^4\ O^4 = I^2\ O + C^8\ I^2\ O^3$$

L'acido meconico si cambia in due acidi nuovi, l'acido metameconico e l'acido pirometonico a temperature determinate, le quali formole s'accordano colle precedenti.

$$C^{14}\ I^4\ O^7 = C^2\ O^2 + C^{12}\ I^2\ O^5 \text{ acido metameconico.}$$

$$C^{14}\ I^4\ O^7 = C^4\ O^4 + C^{10}\ I^4\ O^3 \text{ acido pirомeconico.}$$

Così può dirsi che trovandosi modo di restituire a questi prodotti pirogenati l'acqua o l'acido carbonico che hanno perduto si farebbero ricomparire le sostanze che loro hanno dato origine.

2976. Quando veggiamo svilupparsi dell'acqua o dell'acido carbonico, con tanta facilità dal seno di una materia organica che si cambia in un'altra perfettamente pura, siam indotti a credere che quest'acqua o quest'acido preesistessero o fossero separati dal calore. Non penso che così possa dirsi, e credo invece che questi corpi provengano dall'azione reciproca di due composti preesistenti nella materia che hanno operato l'uno su l'altro a modo dell'acido ossalico e dell'ammoniaca nella produzione dell'ossamido.

Difatto se, a cagion d'esempio, si può dire a favore della preesistenza dell'acido carbonico che l'acido meconico, perdendo un atomo d'acido carbonico perde precisamente la metà dalla sua saturabilità, si trova nella stessa serie una prova certa della nullità di tale argomento. Perdendo due atomi d'acido carbonico, l'acido meconico dovrebbe fornire un corpo neutro o meno acido del precedente: al contrario somministra un acido due volte più energico.

Sarebbe dunque, credo, una falsa strada quella che ci condurrebbe a cercare se l'acido carbonato o l'acqua sviluppati in queste reazioni preesistessero nei composti

che gli hanno somministrati. Tali materie sonosi manifestamente formate nella maggior parte dei casi.

Ma sarebbe cosa importantissima il cercare per quali regole si formi dell'acqua o dell'acido carbonico, il trovare perchè il carbonio bruci prima dell'idrogeno, l'idrogeno prima del carbonio, o perchè ancora ardano simultaneamente.

È fuor di dubbio che paragonando tra loro sostanze bene scelte si giungerebbe a stabilire in modo quasi certo qual sia lo stato primordiale del carbonio o dell'idrogeno che determina tali intestine combustioni, e con siffatta scoperta renderebbesi un importantissimo servigio alla chimica organica.

Confrontando questi fenomeni con quanto ne presenta la produzione degli amidi non credo ingannarmi. Do anche con questo confronto la misura dell'interesse che mi sembrano presentare, perchè dimostro abbastanza come ammetterei l'esistenza d'una serie d'amidi formati dalla perdita d'un composto d'ossigeno e di carbonio.

CAPITOLO IV.

ACIDI ORGANICI VOLÀTILI.

2977. Le precedenti considerazioni, le sole che sia possibile offrire adesso sull'insieme della chimica organica, ne sono già di qualche utilità nello studio di tal primo complesso: ma la loro applicazione diverrà più frequente ancora in progresso.

Riunendo in questo capitolo gli acidi seguenti:

Acido ossalico $C^4\ O^3$
—— mellico $C^8\ O^3$
—— croconico $C^{10}\ O^4$

—— formico $C^4\ I^2\ O^3$
—— acetico $C^8\ I^6\ O^3$
—— lattico $C^{12}\ I^8\ O^4$
—— benzoico $C^{28}\ I^{10}\ O^3$
—— succinico $C^8\ I^4\ O^3$
—— suberico $C^{16}\ I^{12}\ O^3$
—— canforico $C^{20}\ I^{16}\ O^5$

A tali acidi principali altri ne abbiamo aggiunti di analoghi, ma meno conosciuti, e tutti i corpi che s'accostano a queste materie principali o che ne derivano.

Abbiamo cercato riunire tutti i corpi che provengono da uno stesso radicale, persuasi sia questo il solo modo di rendere il loro studio facile e farne comprendere l'importanza.

Acido ossalico.

Schéele, Opuscoli, tom. II, pag. 187.
Bergmann, Opuscoli, tom. II, pag. 251.
Bérard, Annali di chimica, tom. LXXIII, pag. 263.
Berzelius, Annali di chimica, tom. XCIV, pag. 185 e Annali di chimica e fisica, tom. XVIII, pag. 155.
Vogel, Giornale di Schweiger, tom. II, pag. 435 e tom. VII, pag. 1.
Doebereiner, Annali di chimica e fisica, t. XIX, p. 83.
Dulong, Memorie dell'Istituto, anno 1833.
Gay-Lussac, Annali di chimica e fisica, t. XLI, p. 398.
Boussingault, Annali di chimica e fisica, tom. LIV, pag. 263.

2978. Fra gli acidi vegetabili, l'acido ossalico la cui scoperta è dovuta a Schéele, merita di maggiormente fissare l'attenzione del chimico. La sua potenza è paragonabile a quella degli acidi minerali più forti; opera energicamente sull'economia animale; una folla di reazioni diverse possono dargli origine, e la natura ne l'offre in isvariate circostanze.

Siccome non contiene che dell'ossigeno e del carbonio ed il carbonio è in uno stato d'ossidazione minore di quello in cui si trova nell'acido carbonico, si è proposto di chiamarlo acido carbonoso. Ma la sua origine organica e le sue proprietà impediscono di collocarlo fra gli acidi minerali, sinchè la questione generale dei corpi organici rimanga indecisa; il nome d'acido saccarino sotto il quale indicavasi un tempo, ricorda che può formarsi con l'azione ossidante dell'acido nitrico sul zuccaro. Ma l'acido ossalico non è il risultamento della pura e semplice ossidazione dello zuccaro: si forma dell'acqua nella reazione.

L'acido ossalico, come pure un certo numero d'acidi minerali, non fu mai ottenuto puro: fu sempre combinato con dell'acqua o con delle basi.

Quando si fanno cristallizzare le sue dissoluzioni, l'acido che se ne ottiene conserva dell'acqua di cristallizzazione che il calore può togliere. Dopo essere stato disseccato, resta ancora combinato con una certa quantità d'acqua che non le si può togliere senza unirlo alle basi. L'acido ossalico non può essere ottenuto allo stato secco o anidro che nei sali.

L'acido ossalico cristallizza in prismi quadrilateri incolori e trasparenti terminati da sommità diedre, i quali prismi sfiorano all'aria aperta, perdendo la loro acqua di cristallizzazione; ma in contatto con l'acqua si rompono e producono uno strepito leggiero accompagnato da uno sviluppo di gaz, come se formandosi i cristalli avessero imprigionato qualche gaz tolto ai prodotti della reazione somministrati dall' acido ossalico. Otto parti d'acqua fredda ne disciolgono una d'acido ossalico disseccato. La presenza dell'acido nitrico, l'elevazione della temperatura, aumentano molto la sua solubilità; egli è pur solubile nell'alcool. Per ottenerlo in bei cristalli bisogna anche discioglierlo nell'alcool acquoso. Si discioglie senza alterarsi nell' acido solforico e nell'acido nitrico.

Il sapore dell'acido ossalico è agrissimo. La sua ossidazione nell'acqua anche estesissima arrossa fortemente la tintura di tornasole.

Quando si scalda l'acido ossalico, fonde nella sua acqua di cristallizzazione, poi si decompone o si volatilizza in più o meno forte proporzione a norma della temperatura. Riscaldato in una storta a 115° si decompone con una ebollizione dovuta allo sviluppo dell'acido carbonico e dell'ossido di carbonio che si formano nel rapporto di 6 volumi a 5. Si distilla nel tempo medesimo dell'acido formico, e si sublimano cristalli sottili che si depositano in leggieri strati e consistono in acido ossalico poco idratato. Rimane nella storta una piccola quantità di carbone. Quando si fanno passare in un tubo incandescente, si produce dell' acido carbonico, dell' ossido di carbonio, dell'idrogeno carbonato, un leggerissimo deposito di carbone, e una quantità quasi incalcolabile di materia oleosa.

L' acido ossalico è inalterabile all'aria. Lo è pure in un'atmosfera di cloro anche sotto l' influenza solare e durante un contatto di parecchi mesi. L' acido idroclorico lo discioglie senza attaccarlo. L'acido nitrico concentrato gli cede una parte del suo ossigeno per farlo passare allo stato d'acido carbonico. Posto a contatto con venti o venticinque volte il suo peso d'acido zolforico concentrato, e riscaldato bel bello il miscuglio, vien decomposto rapidissimamente in gaz acido carbonico e gaz ossido di carbonio che si sviluppano a volumi eguali, mentre l'acido solforico ritiene senza colorirla in alcuna maniera, l' acqua combinata coll' acido ossalico.

Il perossido di manganese, l' ossido pulce di piombo,

il perossido di cobalto, il perossido di nickel, l'acido cromico distruggono una parte dell'acido ossalico col quale si fanno bollire e lo fanno passare allo stato di acido carbonico. Questi ossidi ricondotti in pari tempo ad uno stato d'ossidazione inferiore si combinano colla parte non decomposta dell'acido. L'acido ossalico reagisce sul cloruro d'oro in dissoluzione e dà alla semplice ebollizione, uno sviluppo d'acido carbonico, e un deposito d'oro metallico.

2979. L'acido ossalico è formato d'ossigeno e di vapor di carbonio nel rapporto di 3 volumi a 4. Questo rapporto può conchiudersi dei prodotti della decomposizione che ne opera l'acido solforico, togliendogli l'acqua necessaria alla riunione dei suoi elementi. Si può dedurlo pure dalla quantità d'oro di cui l'acido ossalico opera la riduzione. E però l'acido secco tal quale esiste nell'ossalato di piombo per esempio è composto di

4 atomi carbonio	153, 04	o sia	33, 77
3 atomi ossigeno	300, 00		66, 23
	453, 04		100, 00

L'acido ossalico disseccato racchiude

1 atomo acido ossalico secco	453, 04	oppure	80, 10
2 atomi d'acqua	112, 48		19, 90
	565, 52		100, 00

Finalmente l'acido ossalico cristallizzato per via acquosa è formato di

1 atomo acido ossalico secco	453, 04	oppure	57, 30
6 atomi d'acqua	337, 44		42, 70
	790, 48		100, 00

L'acido ossalico è ben più potente dell'acido carbonico, come chè sia un acido più ossigenato dello stesso radicale: il che darebbe a credere ch'esso non è formato unicamente di carbonio e d'ossigeno; ma numerose sperienze stabiliscono con certezza la sua composizione tal quale l'abbiamo data. Il signor Dulong fece sparire questa difficoltà considerando l'acido ossalico come un idracido formato d'idrogeno e d'acido carbonico. Secondo lui l'acido disseccato è dunque il vero acido ossalico o idro-carbonico. L'acido cristallizzato è acido idro-carbonico-idratato. L'acido secco più l'ossigeno della base alla quale è combinato, farebbe dell'acido carbonico ch'ei suppone immediatamente unito col metallo negli ossalati.

Tali idee si accordano colla composizione degli ossalati: perchè in questi sali v'è tre volte la quantità d'ossido della base nella quantità d'acido che la satura, il che fa in tutto 4 atomi d'ossigeno per quattro atomi di carbonio. La maggior parte delle proprietà dell'acido ossalico possono benissimo spiegarsi con questa ipotesi. L'acido nitrico arderebbe l'idrogeno dall'idracido sviluppando dell'acido carbonico, come lo fa coll'acido idroclorico ponendo del cloro in libertà. Il cloruro d'oro, togliendo l'idrogeno col suo cloro, produrrebbe un somigliante effetto. L'azione degli ossidi singolari sarebbe paragonabile affatto a quella del perossido di manganese sull'acido idroclorico. Del resto possono benissimo spiegarsi siffatti fenomeni considerando l'acido ossalico come un ossacido: e di più quando la si considera come un idracido è difficile spiegare il perchè l'acido carbonico non sia espulso dal cloro di sua combinazione coll'idrogeno.

Le formole successive esprimono queste due opinioni.

		Dulong
Acido secco	$C^4 O^3$	non si trova
Id. idratato	$C^4 O^3, I^2 O$	$C^4 O^4 I^2$
Id. cristallizzato	$C^4 O_3, I^6 O^3$	$C^4 O^4, I^2 + I_4 O^2$
Ossalato di piombo	$C^4 O^3, P O.$	$C_4 O^4, P$

2980. Si può formar l'acido ossalico con diversi metodi.

La potassa e la soda idratate producono ossalati con un gran numero di materie vegetabili sotto l'influenza di un calore di 200 gradi, operando senza il contatto dell'aria dietro le ricerche del signor Gay-Lussac.

Il zuccaro, l'amido, la sostanza legnosa, la seta, la lana, e in una parola la maggior parte delle materie organiche formano dell'acido ossalico, quando si trattano con una conveniente quantità d'acido nitrico. In generale si preferisce lo zuccaro, quando si vuol ottenere puro con facilità. Con 3 parti di zuccaro e trenta d'acido nitrico a 1,12 di densità, può prodursi una parte d'acido ossalico. Bisogna scaldar prima di tutto accuratamente, poi far bollire il mescuglio ed evaporare il liquore, sino ad una consistenza quasi sirropposa. Lo sviluppo del gaz carbonico e dei vapori nitrosi è abbondantissimo. Questi ponno essere adoperati per la conversione del zolfo in acido solforico. I cristalli che se ne deducono devonò essere tersi e sopposti ad una seconda cristallizzazione. Se in questo trattamento si usasse una troppo grande quantità d'acido nitrico, si farebbe passare lo zuccaro allo stato di acido carbonico. Se se ne adoperasse troppo poco, formerebbe dell'acido ossalidrico invece dell'acido ossalico.

Robiquet consiglia l'uso del seguente processo essendogli benissimo riuscito. Si fanno riscaldare nelle storte tubulate 24 p. di fecola con 72 p. d'acido nitrico. Quando l'azione è terminata vi si aggiunge 24 p. d'acido. Sottoposto poi il liquido alla cristallizzazione, se ne ritirano 5 p. d'acido ossalico. Si versano sulle acque madri 24 p. d'acido nitrico in parecchie volte, e facendone cristallizzare di nuovo si ottengono 2 p. d'acido ossalico. Si ripete ancora due volte questa operazione. In tal modo con 24 p. di fecola e 144 p. d'acido nitrico si ottengono 12 p. d'acido ossalico circa.

Il vantaggio che si prova a far operare a diverse riprese l'acido nitrico su la sostanza, consiste in ciò che quest'acido riagisce meno facilmente sull' acido ossalico già formato. Egli è vero che nei primi liquori v' ha molto acido ossalidrico: ma la sua presenza non offre inconvenienti, poichè non cristallizza e facilmente si converte in acido ossalico per l'azione d'una nuova azione d'acido nitrico. È fuor di dubbio che questa azione graduata dell'acido nitrico dev'essere adottata. Instillando poco a poco l'acido nella storta, a misura che viene decomposto si giungerà forse al medesimo risultamento senza cadere nell'inconveniente d' accrescere oltre modo la durata dell'operazione.

L'acido ossalico è diffusissimo nella natura organica. L' ossalato acido di potassa si incontra nella linfa di un gran numero di piante tra le altre l'*oxalis acetosella*, il *rumex acetosa*, il *rumex acetosella*, l'*oxalis corniculata*, il *geranium acetosellum*. Si estrae dalle due prime e soprattutto dall'*oxalis acetosella*. Porta il nome di sal d'ossali. La soda è in istato d'ossalato sulle spiaggie del mare. I licheni che crescono su le pietre calcari sono quasi interamente costituiti dall' ossalato di calce. L' abbondanza di questo sale permetterebbe anche di ritrarne un po' in grande. Si trova talvolta lo stesso ossalato in istato di cristalli regolari microscopici nei vasi delle piante, di quelle soprattutto morte di decrepitezza; nuoce alla loro vegetazione imbarazzando i loro organi. L'acido ossalico, trovasi, dicono in istato libero e sciolto nell'acqua, nelle vescicole dei piselli, ed in certi calcoli umani combinato con la calce. Questi calcoli, i più fatali, è tanto duri da potersi pulir come marmo. Sono irti di irregolarità e talvolta di punte che lacerano la vescica, e si tingono allora in rosso bruno pel sangue che scorre dalle ferite: di là deriva la rassomiglianza che hanno colle more e il nome di *calcoli di more* loro dato.

Trovansi finalmente in alcune ligniti dei sotto ossalati di perossido di ferro, che i mineralogi hanno chiamato **Humboldite.**

L'acido ossalico può essere preparato per via del sal d'acetosa. Bisogna far discogliere questo sale a caldo e precipitare l'acido ossalico allo stato d'ossalato di piombo aggiungendo dell'acetato di piombo. L'acido solforico diffuso riscaldato col precipitato, mette l'acido ossalico in libertà e forma del solfato di piombo. Per sbarazzarsi dall'eccesso di acido solforico si fa digerire il liquore con del litargirio o dell'ossalato di barite. Può decomporsi anche l'ossalato di piombo, ponendolo in sospensione nell'acqua ove si fa passare del gaz idrogeno solforato. Si produce del solfuro di piombo insolubile e dell'acido ossalico libero.

L'acido ossalico estratto dal sal d'acetosa stenta molto più a formare dei bei cristalli, di quello che si ottiene con l'azione dell'acido nitrico. Bisogna attribuirlo ad alcun po' di materia solubile organica esistente nel sal d'acetosa. Si distrugge quest'ostacolo alla cristallizzazione facendo bollire il liquore con un po' d'acido nitrico.

L'acido ossalico è adoperato nella fabbricazione delle tele inverniciate, come pure per levare le macchie della ruggine.

2981. *Ossalati.* Si danno ossalati a cinque gradi di saturazione: gli ossalati neutri, nei quali l'acido racchiude tre volte tanto d'ossigeno quanto l'ossido: i biossalati, i quadrossalati, gli ossalati bibasici e gli ossalati sesquibasici.

Gli ossalati anidri sono decomposti dalla distillazione senza lasciar residuo di carbone. Può dirsi *a priori* che le basi le quali ritengono l'acido carbonico a calor rosso restando combinate a quest'acido svilupperanno dell'ossido di carbonio. Le basi che perdono l'acido carbonico o che sono d'una riduzione difficile, rimanendo allo stato d'ossido, l'acido si decomporrà in volumi eguali d'acido carbonico e d'ossido di carbonio. Le basi facilmente riducibili, cedendo il loro ossigeno agli elementi dell'acido ossalico si svilupperà dell'acido carbonico. Finalmente si avranno dei casi intermediarii tra i due precedenti: il metallo sendo parzialmente ridotto.

Quando un ossalato contiene dell'acqua nella sua composizione, i risultati si complicano per la produzione dei composti di carbonio e d'idrogeno.

Il signor Dulong ha notato di fatto, che gli ossalati di bismuto, di rame, di mercurio e d'argento somministrano metallo puro ed acido carbonico. Quelli di piombo e di zinco lasciano dei sotto ossidi e danno dell'ossido di carbonio e dell'acido carbonico. Finalmente quelli di barite, di calce e di stronziana, che sono idratati, lasciano dei carbonati, e somministrano del gaz ossido di carbonio e carbonico con dell'acqua, dell'olio e dell'acido acetico.

Gli ossalati neutri di potassa, di soda, di litio, di glucinio, di cromo, godono di una grande solubilità nell'acqua; quelli di manganese e degli ossidi di ferro son un po' solubili in tal veicolo e alimentano molto la solubilità con un eccesso d'acido. Gli altri ossalati sono insolubili o assai poco solubili quando sono saturati. Alcuni altri sciolgonsi benissimo in un eccesso d'acido, e però l'ossalato d'acido d'allumina è deliquescente. Generalmente gli ossalati neutri solubilissimi scemano di solubilità quando si rendono acidi, ed un eccesso di acido produce un effetto contrario cogli ossalati neutri poco solubili o insolubili.

Gli ossalati fra tutti i sali ad acido organico son quelli che gli acidi minerali fan più fatica a decomporre, il che permette di adoperare in ogni caso l'acido ossalico e gli ossalati solubili per indicare la presenza della calce e per precipitarla allo stato di ossalato di calce nella analisi. L'acido ossalico toglie la calce allo stesso acido solforico e il sale che forma con lui precipita interamente alla lunga anche in un liquore leggermente acido.

Gli ossalati di metalli della terza sezione possono formarsi con la reazion del metallo, dell'acido e dell'acqua e l'acido ossalico opera in tal circostanza come l'acido solforico e l'acido idroclorico. Gli ossalati insolubili si preparano per doppia decomposizione per via dell'ossalato di potassa: gli altri ossalati sono ottenuti per lo più disciogliendo gli ossidi nell'acido ossalico.

2982. *Ossalato di potassa.* L'acido ossalico può combinarsi in tre diverse proporzioni con la potassa sì da formare un sal neutro, un bi-ossalato ed un quadrossalato. Questo fatto primamente accertato da Wollaston somministra il primo indubbio esempio di combinazioni in proporzioni multiple.

L'ossalato neutro si ottiene saturando il sal d'acetosa con la potassa o col carbonato di potassa. Si discioglie a freddo in due volte il suo peso d'acqua. Lo stesso effetto si produce in quelli degli ossalati neutri di soda

e di litio. L'ossalato neutro di potassa è formato allo stato anidro di

1 atomo acido ossalico	= 453, 04	oppure	43, 44
1 atomo potassa	= 589, 91		56, 56
	1042, 95		100, 00

Biossalato di potassa. Il sal d'acetosa è formato da un misto di ossalato e di quadrossalato di potassa, nel quale ordinariamente predomina il primo. La pianta da cui si cerca estrarlo, è raccolta ancor giovine; ma però bene sviluppata. La si pila, se ne esprime il suco e lo si chiarifica, o facendola leggermente bollire, o aggiungendo del chiaro d'uovo o del carbone animale, o adoperando l'argilla. Lo si filtra poi e lo si fa evaporare, e quando ha acquistata la consistenza d'un siroppo chiaro, lo si distribuisce nelle terrine, ove lo si lascia riposare per sei settimane, tempo necessario alla sua cristallizzazione. Si termina di purificarlo con nuove cristallizzazioni.

Nella Svevia si prepara gran quantità di questo sale, principalmente nel cantone della Foresta Nera, si pila la pianta, in grandi recipienti formati da tavoloni riuniti per mezzo di forti cerchie di ferro. Una porta esattamente chiusa è praticata sur uno dei lati del mortaio. I piloni sono di legno formati di due pezzi, verticale l'uno, e quasi orizzontale l'altro. Si pongono in moto per via d'un ingranaggio. La porta serve a fare scolar il succo quando la pianta è sufficientemente pilata. La feccia è sottoposta alla torchiatura poi soluta nell'acqua e di nuovo portata nel mortaio. Dopo aver pilato una seconda volta, si ripete la stessa manovra. Si riuniscono tutti i liquori in un tinello, vi si disciolgono circa dieci chilogrammi di terra bianca argillosa per 1,200 litri di succo: si lascia riposare per 24 ore, si decanta e si filtra il deposito. Il liquido è poi svaporato sino a pellicola, e abbandonato in terrine alla cristallizzazione.

Ecco com'è formato il biossalato di potassa

2 at. acido ossalico	= 906, 08	oppure	60, 57	100
1 at. potassa	= 589, 91		39, 43	
Biossalato di potassa secco	= 1495, 99		86, 92	100
4 at. d'acqua	= 225, 00		13, 08	
Biossalato di potassa cristallizzato	= 1720, 99			

Quadrossalato di potassa. — Nel quadrossalato, che è meno solubile del sal precedente, v' ha sei volte tanto d'ossigeno nell'acqua che nella base.

Si adopera il sal d'acetosa come acido debole per purgar dal verderame i metalli. Si adopera anche a levar le macchie d' inchiostro e di ruggine. Si fa allora un ossalato di ferro che l' acqua discioglie. Siccome l'ossalato di protossido di ferro si forma con maggior facilità di quello del perossido, si riesce meglio a tor la macchia facendo bollire la dissoluzione di sal d'acetosa con dello stagno prima d' immergervi della biancheria sporca. L'ossalato di stagno che allora si forma, operando al modo consueto dei sali di perossido di stagno, riconduce l'ossido di ferro al minimo d'ossidazione.

Può darsi origine a un gran numero di sali doppii saturando l'eccesso d' acido di biossalato di potassa con un'altra base. Sono per lo più solubili nell' acqua.

Ossalati di soda. L'ossalato neutro di soda è poco sapido, assai poco solubile e dà cristalli confusi. Un leggiero eccesso d'alcali aumenta la sua solubilità. Si può ottenere del biossalato di soda, ma non si può produrre del quadrossalato.

Ossalato doppio di potassa e di soda. I cristalli che forma questo sale rassomigliano nell'aspetto all' allume; essi si sfiorano all'aria.

2983. *Ossalato di barite.* L'ossalato neutro di barite è appena solubile. Si precipita idratato, si discioglie in un eccesso di acido, formando un soprasale cristallizzabile, più solubile, ma che l' acqua bollente può decomporre in sale neutro, che si precipita, ed in sale più acido che resta disciolto.

Ossalato di stronziana. Questo sale è insipido e pulverolento. A discioglierlo occorre circa 2,000 volte il suo peso d'acqua. Un eccesso di acido aumenta la sua solubilità.

Ossalato di calce. È un sale interamente insolubile, che si produce sovente nelle analisi. La sua precipitazione accade con lentezza in un liquore acido. Gli acidi nitrico, idroclorico, ossalico, ne possono discioglière delle piccole quantità. Trovasi spesso in uno stato di tenuità che rende necessario di impiegare dei filtri compattissimi e qualche volta pure dei filtri doppii a ritenerlo. Quest' effetto si osserva soprattutto, quando si forma cimentato con un acido non saturo. L'ossalato di calce si precipita accompagnato da una quantità di acqua, che contiene tanto

ossigeno quanto se ne trova nella calce. Non si può espellerlo che con un calore moderato. Quando lo si riscalda troppo rapidamente forma delle materie empireumatiche e dà i già indicati prodotti. È formato di:

1 at. acido ossalico	= 453,04 oppure	55,99	100
1 at. calce	= 356,02	44,01	
Ossalato di calce anidro	= 809,06	87,79	100
2 at. acqua	= 112,48	12,2	
Ossalato di calce dis. a 100	= 921,56		

2984. *Ossalato di magnesio*. È presso a poco insolubile nell'acqua. Nondimeno, quando si versi dell'ossalato d'ammoniaca in una dissoluzione estesissima di un sale di magnesio, non si forma precipitato. Si produce allora un ossalato doppio di magnesio e d'ammoniaca che possiede una certa solubità e che anche nei liquori concentrati non si precipita se non dopo un tempo assai lungo, se si ha cura di portare all'ebollizione il mescuglio dell'ossalato ammoniacale e del sal di magnesio. Per preparare l'ossalato semplice di magnesio bisogna far digerire l'acido ossalico con del magnesio e decomporre un sale di di magnesio con l'ossalato di potassa.

Ossalato d'allumina. È insolubile allo stato neutro. Con un eccesso d'acido è tanto solubile che diventa deliquescente.

Ossalato d'allumina e di potassa. È un sale solubilissimo, incristallizzabile, ma non deliquescente, che si produce saturando l'ossalato acido di potassa con l'idrato d'allumina.

Ossalato di glucinio. Questo sale, solubilissimo e incristallizzabile, ha un sapore più dolce di tutti gli altri della medesima base.

2985. *Ossalati di manganese*. Quello di sesquiossido è pochissimo stabile, anche alla consueta temperatura, e si decompone sviluppando dell'acido carbonico.

Questo sale ha la proprietà d'aumentar molto la solubilità dell'ossalato di protossido per sè stesso poco solubile nell'acqua. Lo stesso accade tra gli ossalati di ferro.

Ossalati di ferro. Il protossido e il perossido possono dar origine ad ossalati neutri ed acidi. Si ottengono ordinariamente gli ossalati neutri di queste basi sotto forma di polvere poco solubile. Con un eccesso d'acido l'ultimo cristallizza in prismi; abbiamo già veduto esservi un sottossalato di perossido di ferro nella natura minerale.

Ossalato di zinco. È insolubile nell'acqua come pure nell'ammoniaca, il che lo separa da un gran numero d'ossalati.

Ossalati di cobalto e di niccolo. Questi due sali sono insolubili nell'acqua e in un eccesso d'acido ossalico. L'acqua che contengono ritiene due volte altrettanto ossigeno quanto la base. Quando si calcinano i loro ossidi sono ridotti. Sono solubili nell'ammoniaca e se un mescuglio di questi due sali sciolto in tale reattivo è esposto all'aria, l'ossalato di niccolo si depone il primo a misura che l'alcali volatilizza.

L'ossalato di cobalto si precipita più lentamente. Si possono mettere a profitto queste proprietà nelle ricerche analitiche (1931). L'ossalato di cobalto si scioglie meglio nel carbonato d'ammoniaca che nell'ammoniaca.

2986. *Ossalato di rame.* L'ossalato semplice di rame è di color azzurro chiaro, insolubile nell'acqua e solubile nell'acido ossalico. Può dar origine a parecchi ossalati doppii.

Ossalato doppio di rame e di potassa. I due ossalati si trovano combinati atomo ad atomo: ma l'acqua può trovarvisi in due diverse proporzioni, e in questi due casi la forma cristallina non è la medesima.

Quando il sale offre la composizione seguente:

1 at. ossalato di rame	948, 74	oppure	38, 85
1 at. ossalato di potassa	1042, 95		42, 70
8 at. acqua	450, 00		18, 45
	2441, 69		100, 00

cristallizza in aghi prismatici e sfiora all'aria, perdendo la metà dell'acqua che vi si trova.

Quando il sale cristallizza con la proporzione d'acqua che resta al sale precedente in efflorescenza, prende la forma di tavolette

Ossalati doppi di rame e d'ammoniaca. Possono trovarsi in tre proporzioni. Il sal neutro è formato di

1. at. ammoniaca	214, 52	oppure	10, 9
1. at. ossido di rame	495, 70		25, 6
2. at. acido ossalico	906, 08		46, 2
6. at. acqua	337, 50		17, 3
	1953, 80		100, 0

Si produce facendo digerire dell'ossalato di rame con una dissoluzione di ossalato d'ammoniaca, lasciando poi evaporare il liquore. I piccoli cristalli che da non si

sciolgono nell'acqua pura, che gli altera e detonano pel caldo.

Il sale che si prepara abbandonando all'aria libera una dissoluzione di ossalato di rame nell'ammoniaca caustica è composto di

1. at. ammoniaca	214, 52	16. 7
1. at. ossido di rame	495, 79	39, 2
1. at. acido ossalico	453, 04	35, 3
1. at. acqua	56, 25	8, 8
	1219, 51	100, 0

Finalmente facendo digerire nell'ammoniaca un eccesso di ossalato di rame si forma un sal doppio basico anidro e inalterabile all'aria, che contiene

1. at. ammoniaca	214, 50 oppure	10, 1
2. at. ossido di rame	991, 40	46, 9
2. at. acido ossalico	906, 08	43, 0
	2112, 00	100, 0

Ossalato di piombo. Questo sale è insolubile nell'acqua e se ne precipita allo stato anidro, ma alquanto solubile nell'acido ossalico. Quando lo si riscalda in vasi chiusi l'ossido è parzialmente ridotto a meno che non si spinga il fuoco con molto accuratezza: in quest'ultimo caso si ottiene un sottossido di piombo puro (1). Riscaldato ad aria libera lascia sempre un residuo d'ossido di piombo. È formato di:

1 at. acido ossalico	= 453, 04 oppure	24, 51
1 at. ossido di piombo	= 1394, 60	75, 49
Ossalato di piombo	= 1847, 64	100, 00

Ossalato di protossido di mercurio. Si discioglie appena sensibilmente nell'acqua. Una leggiera percussione basta a decomporlo, producendo una piccola esplosione.

2987. *Ossalato di ammoniaca.* Questo sale si prepara ordinariamente saturando l'ammoniaca coll'acido ossalico e lasciando cristallizzare il prodotto. È incoloro e sotto forma di lunghi prismi a sommità diedre, ed ha un sapor piccantissimo. È molto più solubile a caldo che a freddo.

Decomposto dal fuoco somministra prodotti particolari che esamineremo altrove.

(1) Dulong accennava e Boussingault confermò la produzione d'un sottossido di piombo in tal circostanza. A detta di questo chimico il sottossido racchiude metà meno d'ossigeno del *massicot* o dell'ossido giallo di piombo. *N. dell' A.*

Sotto l' influenza della luce solare, questo sale in dissoluzione reagisce nel bicloruro di mercurio disciolto, sì che questo è ricondotto allo stato di proto-cloruro. Si forma dell' idroclorato d' ammoniaca e si sviluppa dell' acido carbonico.

L' ossalato d' ammoniaca contiene.

1 at. acido ossâlico	453, 04	58, 0
1 at. ammoniaca	214, 52	27, 5
2 at. acqua	112, 50	14, 5
Ossalato d'am. disseccato	780, 06	100, 0

1 at. acido ossalico	453, 04	50, 7
1 at. ammoniaca	214, 52	24, 0
4 at. acqua	225, 00	25, 3
Ossalato d'ammon. cristal.	892, 56	100, 0

Biossalato d'ammoniaca. Si forma aggiungendo dell'acido ossalico al sal precedente, od anche un acido qualunque, come l'acido solforico, nitrico, idroclorico, ec. Questo sale cristallizzabile, ma meno solubile del precedente, racchiude

2 at. acido ossalico	906, 08	57, 6
1 at. ammoniaca	214, 52	13, 6
8 at. acqua	450, 00	28, 8
	1570, 60	100, 0

Ossamido.

2988. L'ossamido è una sostanza particolare che si forma al distillarsi dell'ossalato d'ammoniaca. A prepararlo bisogna operare su 200 o 300 gr. d' ossalato d' ammoniaca, e collocar questo sale in una storta munita d'una appendice e d' un recipiente tubulato, al quale si adatta un tubo atto a raccogliere i gaz sul mercurio se vogliónsi esaminarli. Si riscalda poco a poco la storta. L'ossalato diventa opaco e lascia sulle prime sviluppar dell' acqua e dell' ammoniaca. Poi le parti che avvicinano le pareti della storta fondono, si tumefanno, bollono e rapidamente spariscono. La decomposizione propagasi di strato in istrato, e lascia finalmente un leggiero residuo carbonoso.

Terminata la distillazione, si trova nel recipiente dell'acqua fortemente carica di carbonato d' ammoniaca e che tiene in sospensione una materia fioccosa d' un bianco

grigiastro. Il collo della storta è tappezzato di cristalli di carbonato d'ammoniaca e presenta inoltre uno spesso deposito della materia bianco-grigiastra indicata. Si riunisce questo deposito staccato dal collo della storta col liquore del recipiente, si stempera nell'acqua, si getta sur un filtro e lo si lava con acqua copiosa. Rimane sul filtro una polvere bianca insolubile nell' acqua fredda, ed è l'ossamido.

Durante la distillazione si sviluppano diversi gaz, cioè: dell' acido carbonico, dell'ammoniaca, dell' ossido di carbonio e del cianogene.

Operando su le annunciate quantità non si ottengono più di otto o dieci grammi d'ossamido.

L'ossamido puro è bianco pulverolento o granulato, è inodoro ed insipido, senza azione sulle carte reattive. Si volatilizza quando si riscalda in un tubo aperto e viene a cristallizzarsi confusamente sulle parti fredde del tubo. Riscaldato in una storta fonde e bolle ovunque è posto a contatto delle pareti e si decompone in parte dando del cianogene, mentre una sua parte si sublima. Resta un carbone bruno voluminoso ed eccessivamente leggiero.

L'acqua fredda non discioglie una quantità calcolabile d'ossamido.

L'acqua bollente ne discioglie un poco e l'abbandona col raffreddamento in fiocchi cristallini.

L' alcool non ne discioglie.

L'ossamido racchiude

C^4	= 153 04	27, 6
H^4	= 25 00	4, 5
Az^2	= 177, 02	31, 8
O^2	= 200, 00	36, 1
	555, 06	100, 0

Da ciò si vede che differisce dall' ossalato d'ammoniaca per due atomi d' acqua almeno che possiede. Sicchè è facile comprenderne la formazione, convertendosi l'ossalato d'ammoniaca colla distillazione in acqua od inossamido.

Sotto diverse influenze l'ossamido può ripigliar l'acqua che gli manca per costituire l'acido ossalico e l' ammoniaca. Il contatto degli acidi o degli alcali idratati a caldo, basta per determinare questi fenomeni.

Con la potassa, la soda in distillazione bollente, l'ossamido lascia sviluppare poco a poco tutto il suo azoto allo stato d'ammoniaca, e il residuo racchiude tutto il carbonato allo stato d'acido ossalico.

Anche l'ammoniaca produce un tal effetto.

Gli acidi solforico, nitrico, idroclorico indeboliti, l'acido tartarico e l'acido ossalico convertono l'ossamido in acido ossalico, passando allo stato di sali ammoniacali.

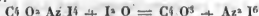
L'acido acetico è senza azione su l'ossamido.

L'acido solforico concentrato e bollente dà origine al solfato d'ammoniaca non che al gaz acido carbonico misto in volume eguale al suo d'ossido di carbonio.

L'acido nitrico concentrato lo cambia in nitrato d'ammoniaca sviluppando del gaz acido carbonico.

Finalmente anche l'acqua produr potrebbe questa conversione alla temperatura di 224° secondo i signori Henry e Plisson; ma questa esperienza lascia molta incertezza, perchè a tale temperatura gli elementi del vetro entrano in parte in dissoluzione nell'acqua, e possono produrre benissimo la notata conversione.

Prova dunque l'ossamido in queste diverse circostanze una reazione tale, che decomponendo un atomo d'acqua somministra dell'acido ossalico e dell'ammoniaca. Si ha difatto:

$$C^4 O^2 Az I^4 + I^2 O = C^4 O^3 + Az^2 I^6$$

Sicchè 100 parti d'ossamido somministrano circa 82 d'acido ossalico anidro e 38 d'ammoniaca.

L'ossamido si rappresenta dunque con l'ossido di carbonio ed una particolare combinazione d'azoto e di idrogeno:

$$C^4 O^2 + Az^2 I_4.$$

Può darsi si ottenga col tempo la prova che in tali fenomeni l'ammoniaca sostiene la parte d'un idrobase analoga agli idracidi. Di fatto il composto $Az^2 I^4$, sendo considerato come un composto analogo al cianogene, facilmente si spiegan tutti i fatti relativi all'ossamido e molti altri che saranno poi più accuratamente esaminati in questo volume. L'ossamido sarebbe dunque sotto questo rispetto un composto analogo ai cianuri ed ai cloruri.

Comunque sia l'ossamido è un tipo al quale riferiamo, molti corpi analoghi e che ne guiderà nella discussione di moltissimi fenomeni relativi alle materie azotate.

Studiando l'etere ossalico si vedrà che questo corpo si converte intieramente in ossamido sotto l'influenza dell'ammoniaca, il che dà un mezzo facile e comodo per procurarsi tale sostanza.

Acido melitico.

KLAPROTH. Memorie, tom. II. pag. 274.

VAUQUELIN. Annali di chimica, t. XXXVI, pag. 203.
WOHLER. Annali Poggendorf, tom. VII. pag. 325.
WOHLER e LIEBIG. Annali di chimica e di fisica t. XLIII, pag. 200.

2989. L'acido melitico fa parte d'un minerale cristallizzato in ottaedri regolari che trovasi in alcune ligniti nella Turinga e nella Svizzera. Ha il colore del miele giallo, e però gli si dà il nome di melite. L'acido melitico si trova combinato con l'allumina.

Per estrarne l'acido, si polverizza il melite e lo si tratta a caldo col carbonato d'ammoniaca o di potassa: si produce un melato alcalino, si sviluppa dell'acido carbonico e si precipita dell'allumina. Il melato alcalino serve a produrre del melato di piombo insolubile, facendolo agire sull'acetato di piombo, e il melato di piombo sciolto nell'acqua è decomposto da una corrente di gas idrogeno solforato che mette in libertà l'acido melitico.

Quest'acido ha un sapore acidissimo dolciastro, sulle prime, poi amaro. È solubilissimo tanto nell'alcool quanto nell'acqua, cristallizza in aghi bianchi, gode di grande stabilità, e non può essere intaccato dagli acidi nitrico e solforico concentrati e bollenti. È alterato dalla ebollizione con l'alcool anidro e dà origine ad un nuovo acido.

Non contiene idrogeno ed è formato di

8 atomi carbonio	= 304, 04	oppure	50, 48
3 atomi ossigeno	= 300, 00		49, 52
1 at. acido secco	604, 04		100, 00

L'acido cristallizzato contiene

1 at. acido melitico	= 606, 04	oppure	84, 34
2 at. acqua	= 112, 48		15, 66
	718, 52		100, 00

2990. *Melati.* L'acido melitico vuole, per essere saturato, una proporzione d'ossido che racchiuda una quantità d'ossigeno eguale al terzo di quella che entra nella sua composizione. Forma più sali insolubili che non l'acido ossalico, il che non potea prevedersi, perchè di due corpi analoghi quello il cui peso atomistico è maggiore, gode ordinariamente della proprietà di formar dei composti meno solubili.

Il melato di potassa in dissoluzion concentrata dà coll'aggiunta dell'acido un precipitato di melato acido, mentre tutti i melati insolubili nell'acqua possono sciogliersi coll'addizione di un acido capace di disciogliere

la base del melato. Il melato d'ammoniaca somministra, nella distillazione, cristalli verdi che possono anch'essere melamidi.

Melato d' allumina. Il melite è trasparente, tenero, fragile; diventa bianco quando lo si calcina alla temperatura della ebollizione dell'acido solforico concentrato. Fatto bollire in istato di polvere fina con acqua è decomposto in allumina che si precipita e in un sale acidissimo che si discioglie. Gli acidi, come pure la potassa e la soda, lo disciolgono interamente. È composto di

3 at. acido melitico	= 1818, 12	oppure	40, 52
1 at. allumina	= 643, 33		15, 34
36 at. acqua	= 2024, 64		45, 15
	4486, 09		100, 00

Vi si trovano inoltre residui di resina che lo colorano.

Il precipitato che produce il melato d'ammoniaca in una dissoluzione d'allume, è un sal doppio che contiene su 100 p. 48 + d'acqua e 9, 5 d'allumina.

Acido croconico.

2991. L'acido croconico è, come i due precedenti, un composto di carbonio e di ossigeno soltanto. Questi elementi si trovano nei seguenti rapporti

10 at. carbonio	= 382, 60	oppure	48, 86
4 at. ossigeno	= 400, 90		51, 14
	782, 60		100, 00

Non si sa se i cristalli d'acido croconico sieno idratati. Le circostanze nelle quali si produce, la sua preparazione, le sue principali proprietà, furono già indicate altrove. La materia bruna che si deposita nell'apparecchio ove si prepara il potassio, con la calcinazione di un misto di carbonato di potassa e di carbone, e col mezzo del quale si ottiene il croconato di potassa, deve essere in maggior parte il risultamento della decomposizione dell'ossido di carbonio, operata dal potassio quando la temperatura è solo moderatamente elevata. Devesi dunque quando si prepara il potassio, cercare di condensarlo il più prontamente che sia possibile nel destinatogli recipiente. L'acqua fa provare alla materia bruna in quistione, tali cambiamenti di natura, che si manifestano coi cangiamenti di colore e forse sotto l'influenza di quest'acqua prende origine il croconato di potassa. Comunque sia, la dissoluzione dà con una spon-

tanea evaporazione, primamente dei cristalli di croconato di potassa, poi cristalli di bicarbonato e d'ossalato della stessa base. L'acido croconico sopporta senza alterarsi un calore di 100°, ma si decompone ad una temperatura più elevata, lasciando un residuo di carbone. Il cloro e l'acido nitrico lo distruggono, producendo un acido che non fu studiato.

2992. *Croconati.* Questi sali sono colorati in giallo o giallo rossastro più o meno scuro. Quelle di calce e di barite sono d'un giallo pallido e quasi insolubili. Quelli di protossido e di perossido di ferro, di protossido di stagno, di piombo, di rame, d'antimonio, di protossido e di perossido di mercurio sono poco solubili o insolubili. I sali di magnesia, d'allumina, di protossido di manganese, di zinco, di cobalto, di niccolo, di cromo, non danno precipitato col croconato di potassa. Il croconato di piombo non è che imperfettamente decomposto dall'acido solforico. Il croconato di potassa misto con una dissoluzione di nitrato d'argento, produce un croconato doppio poco fusibile d'argento e di potassa.

Croconato di potassa. È più solubile a caldo che a freddo. L'alcool puro non lo discioglie. Cristallizza in aghi di color arancio, bello e intenso. Una piccola quantità di sale basta a colorare sensibilmente enorme quantità d'acqua. In generale i croconati hanno tinte piacevolissime, e alcune di esse diventeranno suscettibili un giorno d'essere adoperate come colori. Il sapore del croconato di potassa, e acre direi quasi acido, quand'anche è alcalino. Il croconato di potassa è decomposto dell'acido solforico. L'acido nitrico e il cloro lo distruggono. Un lene calore lo fa sfiorire. Una temperatura più alta, ma inferiore al rosso, lo trasforma in carbonato di potassa, carbone, acido carbonico ed ossido di carbonio, e si produce una ignizione nella massa.

Il croconato di potassa neutro in efflorescenza, è formato di

1 at. acido croconico	782, 60	oppure	57, 09
1 at. potassa	589, 91		42, 91
	1372, 51		100, 00

e il croconato cristallizzato di

1 at. croconato secco	1372, 51	oppure	85, 89
4 at. acqua	224, 96		14, 11
	1597. 47		100. 00

Acido formico.

Margraff. Chimica. Schriften, 1761 l. 340.

Arvidson e Oehrn. Dissertatio de acido formicarum 1777.

Gehlen. Annali di chimica, tom. LX pag. 78.

Berzelius. Annali di chimica e fisica, tom. IV, p. 109.

Doebereiner. Annali di chimica e fisica, tom. XX, pag. 329 e tom. LII, pag. 105.

Lecanu, Giornale di Farmacia, t. VIII, p. 552.

Pelouze. Annali di chimica e di fisica, t. XLVIII, pag. 395.

Geiger. Annali di chimica e di fisica, t. XLIX, p. 286.

2993. Questo composto fu primamente trovato nelle formiche rosse. Fatti correre questi insetti su carta di tornasole le zampe vi lasciavano un'orma rossa prodotta da un misto d'acido formico e d'acido malico.

Può ritrarsi l'acido formico dalle formiche distillandole con un peso d'acqua doppio del loro. L'acido formico passa nel recipiente: lo si satura col carbonato di potassa e si distilla il sale con acido solforico diluito.

Del resto adesso non occor più distillare formiche per preparare l'acido formico, e dopo le belle osservazioni del signor Doebereiner, si hanno metodi più comodi a prepararlo.

L'acido formico, sendo una delle materie vegetali più ossigenate, si comprende come l'azione dell'ossigeno su questi composti di natura vegetale, possa in tali favorevoli circostanze dar origine a quest'acido: e così accade. Per tal modo l'ossigeno nascente sviluppato sotto l'influenza dell'acido solforico da un perossido singolare o da un acido metallico converte in acido formico, l'acido citrico, l'acido tartarico, lo zuccaro, il legnoso, (1) l'amido, l'alcool diluito, molt'altre materie organiche, e soprattutto sostanze vegetabili solubili. Non bisogna che il misto di acido solforico e di perossido sia troppo predominante perchè anche l'acido formico sarebbe bruciato.

Abbiamo veduto che la semplice distillazione dell'acido ossalico dà origine all'acido formico. Vedremo poi che il cloral trattato con la potassa o la soda in dissoluzione somministra formiati di queste basi.

L'acido idrocianico per un'altra specie di reazione può col mezzo dell'acqua formar dell'acido formico. Un acido potente operando su quattro atomi d'acido idro-

(1) Fibra legnosa dei vegetabili.

cianico e sei d'acqua produce quattro atomi d'ammoniaca che si combinano con l'acido ed una proporzione di acido formico secco. Con una somigliante reazione il cianuro di potassio in dissoluzione concentrata si trasforma coll'ebollizione in formiato di potassa ed ammoniaca.

Si prepara ordinariamente l'acido formico col mezzo del perossido di manganese e dell'acido tartarico. Per due parti di questo acido se ne adoperano cinque di perossido ed altrettante d'acido solforico che si diluiscono con due o tre volte il suo peso d'acqua. Si riscalda il tutto bel bello in una grande storta. Si manifesta un vivo sviluppo d'acido carbonico, e dacchè è cessato si opera la distillazione. Un misto d'acqua e d'acido formico si condensa nel recipiente. Si separa l'acido dall'acqua formando un formiato, disseccandolo e distillandolo con acido solforico.

Si concentra l'acido formico con facilità, ponendolo sotto la macchina pneumatica con dell'acido solforico.

L'acido formico preparato per via dell'amido o della gomma ha un odore spiacevole derivante da una particolare materia oleosa. Se ne sviluppa facilmente, saturando l'acido colla calce, facendo bollire il formiato, e decomponendolo poi con un acido.

Il signor Doebereiner indica il modo seguente come il più economico. Si discioglie una parte dello zuccaro in due parti d'acqua, si pone il liquore in un lambicco con tre parti di perossido di manganese e si riscalda a 60°. Si aggiungono allora poco a poco e di mano in mano agitando tre parti d'acido solforico ordinario, diluito in tre parti d'acqua. Aggiunto il primo terzo dell'acido, si opera una viva effervescenza dovuta allo sviluppo dell'acido carbonico: e però bisogna che la capacità del vaso sia quindici volte più grande del volume del misto. Ad evitare ogni perdita d'acido formico si applica la cappa e si aspetta che sia cessata l'effervescenza. Si aggiunge allora il resto d'acido solforico e se ne distilla sin quasi alla siccità.

Il liquore ottenuto contiene dell'acido formico, un liquor spiritoso e dell'acqua. Il residuo si forma di fosfato di protossido di manganese e d'acido ossalidrico.

Una libbra di zuccaro somministra tant'acido formico da saturarne cinque o sei once di creta. Distillando il liquore saturato, si ottiene il liquor spiritoso che accompagna l'acido formico.

Per procurarsi l'acido formico puro, bisogna saturare l'acido col carbonato di soda, evaporare a secco e distillare sette parti di formiato di soda secco, con dieci parti d'acido solforico concentrato e quattro d'acqua.

Di tutte le materie vegetabili il salicinio con simile trattamento somministra maggior copia d'acido formico.

L'acido formico ho un odor piccante, agretto simigliante a quello delle formiche irritate. Al pari dell'acido ossalico ritiene dell'acqua combinata che non gli si può levare se non dopo averlo nnito alle basi: in tale stato è liquido, incoloro, fortemente sapido. Bolle ad una temperatura nn po'maggiore di quella dell'acqua senza decomporla. La sna densità secondo Gehlen è di 1,1168. L'acido formico riduce colla semplice ebollizione i nitrati d'argento e di mercurio. Si sviluppa dall'acido carbonico. Gli acidi ossigenanti convertono l'acido formico in acqua ed acido carbonico. L'acido solforico lo decompone con sviluppo d'ossido di carbonio puro e non ritiene che acqua.

Riscaldato con una soluzione di sublimato corrosivo, rimane allo stato di calomelano, sul quale è senza azione, come non ne ha nemmeno sul cloruro d'argento.

L'acido formico decompone gli acetati e in particolar modo quello di piombo, sicchè se aggiungasi ad una soluzione d'acetato di piombo un po' d'acido formico, si formano presto cristalli di formiato di piombo in aghi brillanti aggruppati in stelle, che l'alcool non discioglie, il che permetto di sbarazzarli dall'eccesso d'acetato di piombo.

Queste diverse reazioni sono sì pure che l'acido formico è più facile a riconoscersi di tutti gli altri acidi.

L'acido formico fu lungo tempo considerato come l'acido acetico modificato dalla presenza d'un olio odorifero. La determinazione del suo numero proporzionale, che si trovò inferiore di molto a quello di quest'ultimo rettificò un tal errore. La composizione dell'acido formico concentrato e quella dell'acido qual si trova nei formiati secchi, possono essere determinate dai risultati dell'azione dell'acido solforico e colla norma del suo numero proporzionale; si trova che è formato di

		oppure	
4 at. carbonio	= 153, 04	32, 85	100
3 at. ossigeno	= 300, 00	64, 47	
2 at. idrogeno	= 12, 48	2, 68	

1 at. acido anidro	= 465, 52 oppure	80, 54	100
2 at. acqua	= 112, 48	19, 46	
1. at. ac. for. con.	= 578, 00		

La tavola seguente indica il rapporto tra la densità e la ricchezza dell' acido formico diluito con acqua, sulla scorta di Gehlen.

Acido reale p. 100	Densità
Acido concentrato 80	1, 1168
40	1, 1060
20	1, 1030

Richter reputa maggiore la densità dell' acido concentrato, ma i numeri precedenti sembrano più esatti.

2204. *Formiati.* I formiati sono tutti solubili coll' acqua e decomponibili al fuoco in prodotti che non furono studiati. Riducono i sali d' argento e di mercurio. Sono decomposti dall' acido solforico, esalando un odore di formica dovuto all' acido divenuto libero. L' azione decomponente dell' acido solforico caldo, può servire a caratterizzarlo: perchè sinora i formiati sono i soli capaci di somministrar dell' ossido di carbonio puro sotto l' influenza di questo agente.

L' acido d'un formiato neutro contiene tre volte tanto d' ossigeno di quel che si contenga nell' ossido. Vi sono pure dei formiati con eccesso di base.

Ecco il quadro della composizione dei formiati che furono analizzati.

	Base	Acido	Acqua
Formiato di potassa	55, 9	44, 1	»
— di soda	45, 8	54, 2	»
Id. cristal. . .	36, 3	42, 9	20, 8
— di barite	67, 4	32, 6	»
— di magnesio	35, 1	64, 9	»
— di zinco	42, 2	38 9	18, 9
— di cadmio	53, 8	31, 1	15, 2
— di piombo	75, 2	24, 8	»
— di rame	35, 4	32, 7	31, 9

I formiati di potassa, di soda, d' allumina sono estremamente solubili. Quello di piombo non si discioglie che in 36 volte il suo peso d' acqua. Non ritien acqua nella composizione. Il formiato di rame, opportunissimo a preparare l' acido formico, si decompone per mezzo dell' acido solforico. Cristallizza in bei prismi esaedri di un verde azzurrastro, solubili in otto volte e mezzo il

loro peso d'acqua ed efflorescenti all'aria. Sottoposto all'azione del fuoco si fonde e non si decompone che ad una temperatura elevata lasciando un residuo di rame metallico. Il formiato d'argento è instabilissimo, ma può ottenersi disciogliendo l'ossido d'argento nell'acido formico a una lene temperatura. I suoi cristalli sono romboidali e solubilissimi nell'acqua.

È probabile che i formiati di barite o di potassa sottoposti alla distillazione diano un prodotto analogo all'acetone, che avrebbe per composizione $C^2 I^2 O$, restando la base allo stato di carbonato. Questo prodotto deve offrir curiosi dati allo studioso perchè isomerico, coll'acido acetico idratato.

Il formiato d'ammoniaco presenta una composizione notevolissima. Di fatto racchiude $C^4 I^2 O^3 + Az^2 I^6$ che possono rappresentare dell'acqua $I^6 O^3$ e dell'acido idrocianico $C^4 Az^2 I^2$. La semplice distillazione a 200° basta ad operare questa conversione, come ha dimostrato il sig. Doebereiner; d'altra parte sappiamo che sotto l'influenza delle basi o degli acidi, l'acido idrocianico si cambia in acido formico ed ammoniaco come il provarono i sigg. Pelouze e Geiger.

Acido acetico

Lassone. Memorie dell'accad. 1773, pag. 60.
Berthollet. Memorie dell'accad. 1783 pag. 403.
Adet. Annali di chimica, tom. XXVII, pag. 299.
Proust. Annali di chimica, tom. XXXII, pag. 26.
Dabit. Annali di chimica, tom. XXXVIII, pag. 66.
Darbacq. Annali di chimica, tom. XLI.
Proust. Giornale di fisica, tom. LVI, pag. 210.
Derosne. Annali di chimica, tom. LXIII. pag. 267.
Chenevix. Annali di chimica, tom. LXIX, pag. 5.
Mollerat. Annali di chimica, tom. LXVIII, pag. 88.
Berzelius. Annali di chimica, tom. XCIV, pag. 301.
Dumas. Boll. filom. 1825, pag. 7.
Garot. Gior. di farm. tom. XII. pag. 453.
Sebille Auger. Boll. d'Angers, tom. I, pag. 129.

2995. L'acido acetico è, fuor di dubbio, di tutti gli acidi vegetabili quello che presenta maggior interesse, la cui importanza industriale è maggiore, che la natura ci offre più frequentemente, e che si produce nella maniera più generale nei diversi trattamenti che si fanno subire alle materie organiche.

L'acido acetico anidro non è mai stato isolato. Pri-

vato di tutta l'acqua che si può estrargli è solido sino al 17.° sopra zero, suo punto di fusione, ed entra in ebollizione a 120°. Ha un odore particolare, acido, soffocante, e diluito in molt' aria, è piacevole; il suo sapore è forte e mordente.

Abbrucia la pelle, ed è quasi corrosivo quanto l' acido solforico concentrato. Arrossa in modo energico la tintura di tornasole. Attrae i vapori acquosi dell' aria, e si discioglie nell' acqua in qualunque proporzione. Si discioglie pure in ogni proporzione nell' alcool. Ha la singolare proprietà di aumentare in densità, aggiungendovi dell' acqua sino a un certo limite, oltrepassato il quale, diminuisce di peso specifico. Al massimo di concentrazione, pesa specificamente 1,063, e il suo massimo peso specifico è 1,079.

La seguente tabella dovuta a Mollerat, rappresenta la variazione di densità che l' aggiunta dell' acqua, in proporzioni diverse, fa provare a l' acido acetico.

Densità.	Quantità d'acqua p. 110 d'acido concentrato.	Densità.	Quantità d' acqua p. 110 d'acido concentrato
1,0630	0, 0	1,0742	55, 0
1,0742	10, 0	1,0728	66, 5
1,0770	22, 5	1,0658	97, 5
1,0791	32, 5	1,0637	108, 5
1,0763	43, 0	1,0630	112, 2

Sottoposto all' azione del fuoco, l'acido acetico distilla senza alterazione. Un calor rosso non ne decompone che una piccolissima parte. La distruzione dell' acido acetico per mezzo del fuoco, si opera al contrario agevolmente, facendo passare il suo vapore a traverso di un tubo riempito di carbone rosso. Si forma dall'acido carbonico, dell' acqua e del gaz ossido di carbonio ed idrogeno carbonato.

L'acido acetico freddo non è infiammabile; ma quando si fa bollire, il suo vapore può essere acceso, e brucia al contatto dell' aria con una fiamma azzurra. Gli acidi ossigenanti non l' intaccano che a stento e coll' aiuto del calore. L'acido acetico cristallizzabile, posto in una boccetta ripiena di cloro, difesa della luce solare diretta, e ad una temperatura alquanto bassa, non reagisce sensibilmente su questo gaz. Ma se si espone la boccetta ai raggi del sole, un' azione assai pronunciata non tarda a prodursi, soprattutto in estate. L' acido riscaldandosi a poco a poco, spande vapori, e dai due corpi messi a contatto risultano prodotti variabili secondo le propor-

zioni. Se evvi un leggiero eccesso di acido acetico, si forma dal gaz idroclorico in abbondanza, dell'acido clorossicarbonico, dell'acido carbonico, una certa quantità di acido ossalico e un corpo particolare i cui cristalli romboidali con quelli dell'acido ossalico fasciano le pareti del vaso in cui si opera la reazione. Questa materia ha una tale composizione che si può confrontarla col clorato idratato, di cui possiede le principali proprietà.

Quest'acido forma sali neutri ottimamente determinati, nei quali l'acido contiene tre volte più d'ossigeno della base. I perossidi singolari lo trasformano in parte in acqua ed acido carbonico, e sono ricondotti ad uno stato inferiore d'ossidazione, sotto il quale si combinano con la parte dell'acido rimasto intatto. Non produce acido formico con la sua mistura coll'acido solforico e il perossido di manganese.

2996. L'acido acetico discioglie un certo numero di sostanze vegetabili ed animali, come la canfora, le resine, la fibrina, l'allumina.

La sua composizione è espressa dalle quantità seguenti:

8 at. carbonio	= 306, 08	oppure	47, 54	
6 at. idrogeno	= 37, 44		5, 82	100,00
3 at. ossigeno	= 300, 00		46, 64	
1 at. acido acetico anidro	= 643, 52		85, 11	100,00
2 at. acqua	= 112, 48		14, 89	
Acido acetico concentrato	756, 00			

L'acido acetico, la cui densità è 1,08, è formato di

1 at. acido acetico anidro	= 643, 52	oppure	65, 59
6 at. acqua	337, 44		34, 41
	980, 96		100, 00

In parecchie sperienze relative alla densità del vapore dell'acido acetico cristallizzabile e bollente a 120.° ho trovato sempre che era eguale a 2,7 o 2,8, il che non può spiegarsi che considerandola nel modo seguente. In generale un atomo d'un acido idratato produce quattro volumi di vapore e se ogni volume combinasi con un volume di vapor acquoso, trovasi la cifra più sopra indicata.

Difatto si ha

8 vol. carbonio = 3.3728
8 vol. idrogeno = 0,5504
4 vol. ossigeno = 4.4104

8,3336
——— = 2, 08 vap. dell'acido idrotato
4

1 volume d'acqua 0, 62

2, 70 vap. dell'acido sopraidr.

Però sembra che bollendo l'acido acetico ripigli lo stato corrispondente al suo massimo di densità. E qui vi è una questione a discutersi.

La composizione dell'acido acetico concentrato può essere rappresentata da eguali volumi d'idrogeno e d'ossido di carbonio, dal che si rileva la grande stabilità dell'acido acetico: l'idrogeno e l'ossido carbonio non possono l'uno su l'altro reagire poichè nessuna azione succede tra questi gaz quando sono liberi.

2997. L'acido acetico esiste nella linfa di pressochè tutte le piante, e fors'anche nei diversi liquidi dipendenti dall'animale economia. Ma non si trova giammai in forte proporzione. Prende origine dalle diverse decomposizioni delle materie organiche. I liquori che hanno subito la fermentazione alcoolica divengono acidi per un altro genere di fermentazione che esige il concorso dell'aria, ed è l'acido acetico che si produce allora, ed al quale è dovuto l'acidità dell'aceto. L'acido acetico è pure un prodotto della putrefazione delle sostanze vegetabili ed animali. L'azion degli alcali in dissoluzione, ad alta temperatura, converte in acidi acetico ed ossalico alcuni acidi vegetabili. Finalmente quasi tutti i corpi di natura organica producono acido acetico sottoposti alla distillazioue. Per questo mezzo, come pure per la fermentazione dei liquidi alcoolici, si produce l'acido acetico che si consuma pei bisogni delle arti o della domestica economia.

A sbarazzare l'acido acetico delle materie straniere con le quali è commisto, bisogna ordinariamente combinarlo con una base, e decomporre poi il sale purificato. Pure, colla semplice distillazione dell'aceto, può procurarsi dell'acido acetico debole. Bisogna troncare l'operazione appena il residuo ha presa la consistenza della feccia del vino. Componendo il condensatore di parecchi

vasi nei quali i vapori sono raffreddati a temperature di 100, 50 e 15 gradi, si ottiene dell'acido acetico a diversi stati di concentrazione. Ma l'aceto distillato ritien sempre delle materie organiche e bene spesso dell'ammoniaca.

L'aceto radicale, cioè l'acido acetico che si prepara distillando l'acetato di rame, è più concentrato e più puro. Contiene nondimeno dell'acqua che trovavasi in questo sale, e un po' di spirito piroacetico o acetone. Si otterrebbe dell'acido più puro distillando gli acetati di protossido di mercurio e d'argento che non contengono acqua di cristallizzazione, e non producono *acetone*.

L'azione dell'idrogeno sulfurato su questi stessi acetati, e meglio sull'acetato di piombo in efflorescenza, offre ancora un mezzo di procurarsi dell'acido acetico concentrato. Finalmente si può procurarselo distillando un misto d'acido solforico o acetato di piombo sfiorato o d'acetato di soda secco. Quando si adopera l'acetato di piombo, il prodotto ottenuto contien sempre dell'acido solforoso. Lo si sviluppa col mezzo del perossido di piombo o del perossido di manganese, che trasforma l'acido solforoso in acido solforico, il quale passa allo stato di solfato di piombo o di manganese.

Per concentrare l'acido acetico potrebbe forse adoperarsi la macchina pneumatica, ponendovi dell'acido solforico concentrato. Si mette per lo più a profitto la proprietà che ha l'acido acetico diluito di separarsi con la congelazione in due parti, di cui una, liquida, contiene meno acido, e l'altra, solida, ne è fortemente carica. Tal effetto che il ghiaccio, produce ogni qualvolta la quantità d'acqua non è troppo grande, e che potrebbe essere applicato all'aceto comune, purchè forte, offre modo di condur l'acido ad uno stato di concentrazione quasi assoluto?

L'acido acetico si ottiene in grande con due differentissimi processi, fondato l'uno sull'azione esercitata dal calore sul legno, l'altro sull'acidificazione che provano spontaneamente col contatto dell'aria la maggior parte dei liquidi alcoolici, da cui risulta la loro conversione in aceto. L'acido di vinagro considerato da Berthollet come un po' diverso dall'acido acetico, avea ricevuto il nome d'acido acetoso. L'acido che si cava colla distillazione dal legno fu chiamato, a cagione della sua origine, acido pirolegnoso, e sinchè non sia sbarazzato dalle materie bituminose che l'accompagnano al momento della sua produzione, conserva questa denominazione.

Dovemmo qui starci contenti ad indicare in modo generale i procedimenti raramente in oggi adoperati, o di tal natura da essere altrove più distesamente studiati, ma dobbiamo al contrario partitamente esaminare il metodo col quale si prepara ora tutto l'acido concentrato posto in commercio.

2998. Si ottiene l'acetato di soda puro con due o tre cristallizzazioni e lo si dissecca in un bacino di ghisa prendendo cura che non entri in fusione. Lo si polverizza, lo si riscalda di nuovo nel bacino, rimestando incessantemente con un cucchiaio di ferro e finalmente facendolo passare per uno staccio di crine. Si mettono in una storta tubulata capace di sei a sette litri, tre chilogrammi di questo acetato in polvere.

La storta è munita d'un'aggiunta e d'un recipiente a tre punte che permette di dividere i prodotti e che dà il modo di raccogliere separatamente i più ricchi.

Si prepara d'altra parte l'acido solforico conveniente facendo bollire l'acido di commercio per sbarazzarlo dall'acido nitroso o dall'acqua che potrebbe racchiudere. Si prendono 9, 7 chilogrammi d'acido solforico, per tal modo preparato e raffreddato sino a 50.° circa. Si versa quest'acido nella storta e se ne chiude la tubulatura con un turacciolo di vetro. Si produce una viva reazione, la massa si riscalda e mentre l'acido solforico si impadronisce della soda, l'acido acetico posto in libertà distilla in parte da sè medesima. Ma quando un ottavo dell'acido è passato, la distillazione si fermerebbe se non si riscaldasse. Si pone prima poco fuoco sotto la storta ed in generale si regola il calore in modo da scansare i soprassalti. Con tutte queste precauzioni passa però sempre un po' d'acido solforico, e si proietta anche un po' di solfato di soda. L'operazione è terminata quando tutta la massa è fusa. Si ritira la storta, se ne scalda fortemente il collo e se ne vuota l'acido solfato in una terrina calda e secca.

I primi prodotti della distillazione sono i più deboli. Siccome è passato dell'acido solforico e del solfato di soda, bisogna rettificare il prodotto sur un piccolo eccesso d'acetato di soda anidro. Si dividono accuratamente i prodotti di questa seconda distillazione e se ne cavano in generale due chilogrammi d'acido rettificato. La quantità di acetato di soda adoperato non avrebbe dovuto somministrare che 1,860 d'acido concentrato, il che mostra come l'acido siasi impadronito di 0,140 d'acqua,

ed anche più, perchè si sono fatte senza dubbio delle perdite nelle due distillazioni.

Per ottenere l'acido più concentrato bisogna mettere a parte il primo terzo del prodotto della rettificazione, che è la porzione più debole. Il resto più concentrato, e quanto basta omogeneo, sendo sottoposto alla congelazione, poi accuratamente asciugato, dà un prodotto quasi puro. Riducendolo a liquido, congelandolo e asciugandolo di nuovo, si ottiene dell'acido concentrato al massimo.

Del resto non è facile indicare esattamente i suoi caratteri, perchè va soggetto a grandi variazioni a tale proposito. Non l'ho mai ottenuto al di là del 17° per il punto di fusione, e di 120°, e 120°, 5 pel punto di ebollizione. In generale questi due estremi si prendono a gradi minori. Il signor Sebille Auger indica 22°, pel primo e 119° pel secondo.

Fra le proprietà dell'acido acetico, ve n'ha una che dobbiamo qui ricordare perchè sostiene importantissima parte nel lavoro in grande della fabbricazione dell'acido di legno. L'acido acetico contenendo più di 20 p. 100 d'acqua di cristallizzazione cede dell'acqua al solfato di soda anidro, il quale essendo insolubile nell'acido acetico cristallizza allora sotto la consueta sua forma. L'acido acetico che contiene meno di 20 p. 100 d'acqua toglie al contrario dell'acqua al solfato cristallizzato e lo converte in solfato anidro.

2999. Non terminerò la storia generale di questo acido senza richiamare l'attenzione del leggitore su di alcuni fatti di tal natura da esigere nuovi schiarimenti.

Alcuni chimici, avendo notato la produzione dell'ammoniaca nella distillazione degli acetati, ne aveano conchiuso un tempo che l'acido acetico racchiudeva dell'azoto. Il fatto si è che gli acetati puri non somministrano ammoniaca e che l'acido acetico non contiene azoto come possiamo con l'esperienza accertarci, ma non così degli acetati o dell'acido acetico impuri. In quello risultante dall'incandescenza delle materie alcooliche, si trovano sempre prodotti azotati, sia che sostanze azotate esistano nei vini, si trovino nell'aceto e passino con lui alla distillazione: sia che queste materie abbiano dato origine all'acetato d'ammoniaca in consegnenza d'un'alterazione cagionata dall'acido stesso, sia finalmente che l'alcool, il quale deve perdere molto idrogeno per convertirsi in acido acetico, abbia realmente ceduto un po' del suo idrogeno all'azoto dell'aria e ne sia risultato

dell'ammoniaca. Il prodotto liquido della distillazione del legno contiene altresì molta ammoniaca che passa alla distillazione quando la si torna a distillare, e che si concentra anche nei primi prodotti.

E però non è maraviglia che certi acetati possano con la distillazione somministrare dell'ammoniaca fra i prodotti volatili e delle tracce di cianuro nei residui della distillazione. Ma tengo per certo che gli acetati fatti con acido accuratamente rettificato non diano nulla di simile.

I giovani chimici che vedono ogni giorno, antiche e non curate scoperte risalire al grado di scienza, se di nuovo e con diligenza studiate, domanderanno forse se l'acido acetoso ammesso da Berthollet non debba avere la sorte medesima.

Il manifestare una opinione a tale proposito vuol esser fatto con molto riserbo, non credo però che l'acido acetoso veramente esista, o almeno i fatti citati nol provano di certo.

Avrebbe di fatto un sapore particolare, una capacità di saturazione più debole a densità eguale, e la proprietà d'essere distolto dalle sue combinazioni dall'acido acetico. Si comprende che lo stesso deve accadere d'un aceto carico d'acetato d'ammoniaca. Il sapore speciale, la più debole capacità si spiegano di leggieri in tale supposto. E per soprappiù, quando questa sostanza sarà stata, saturata dalla potassa, e la si distillerà con acido acetico puro, il prodotto volatile racchiuderà l'acetato d'ammoniaca, e riprodurrà per tal modo tutti i caratteri attribuiti all'acido acetoso.

Pure l'acido acetico nelle diverse sue varietà non presenta fenomeni che esigano nuove ricerche. Tengo per certo, a cagion d'esempio, che certe varietà riducano al minimo l'ossido rosso di mercurio, ben più facilmente e più copiosamente degli altri. Ho avuto tra le mani dell'acido acetico che posto in contatto a caldo col precipitato rosso non dava per così dire che dell'acetato di protossido. Al contrario l'aceto radicale e l'acido cristallizzabile non ne danno che tracce e somministrano molto acetato di deutossido. Avrò forse occasione trattando dello spirito legnoso di tornare su questa reazione che sono lontano dal collegare alla discussione degli acidi acetoso ed acetico, e che sembra indicare soltanto la presenza di qualche materia straniera indeterminata in certe varietà d'acido acetico dei nostri laboratorii.

Inoltre un osservatore, di conosciutissima esattezza, Pellettier padre, ebbe occasione di constatare un fatto che Boullay non ha mai potuto riprodurre in certe spesperienze nel mio laboratorio eseguite, operando in grande e con tutte le varietà d'acido che ha potuto prepararsi e procurarsi.

Avendo parecchie volte distillato dello spirito di vino su dell'aceto radicale, Pelletier abbandonò il residuo che era pochissimo colorato alla evaporazione spontanea; ottenne cristalli in prismi quadrati con piramidi tetraedre. Alcuni si presentavano in laminelle quadrate e romboidali. Questo prodotto, acido al gusto, possedeva inoltre un sapor proprio. Arrossava il tornasole. Riscaldato sorbolliva, ardeva a modo delle sostanze vegetabili, e lasciava un carbone spugnoso, leggiero ed abbondante. Combinato alla potassa e al carbonato di potassa che decomponeva con effervescenza, produceva un sal neutro cristallizzabile in aghi e solubilissimo. Lo stesso effetto otteneasi con l'ammoniaca. Formava con la calce un sale solubile e cristallizzante in fiocchi setosi, efflorescenti all'aria.

L'aceto adoperato da Pelletier, sendo egli stesso sottoposto alla evaporazione, non aveà nulla somministrato di somigliante. Resta a trovarsi questo prodotto, e allora si vedrà se alla natura dell'acido o a quella dell'alcool sia duopo attribuirne la produzione.

Se quanto ho detto prova a'giovani chimici che ad onta delle ricerche importanti alle quali l'acido acetico diede argomento, rimane ancora a meglio studiare i corpi che ne modificano le proprietà, e se potrò incoraggiarli a perfezionare questo punto della scienza, avrò ottenuto il mio intento.

3000. *Acetati.* Gli acetati neutri sono tutti solubilissimi nell'acqua, tranne quelli di molibdeno e di tungsteno, che sono in essa insolubili, e quelli d'argento e di protossido di mercurio che si disciolgono solo in piccola quantità. Parecchi fra essi sono deliquescenti. Per dosar l'acido acetico contenuto in questi sali bisogna metterlo in libertà, per via dell'acido solforico, distillarlo, e calcolare la quantità d'acido passato nel recipiente, dalla quantità di base necessaria a saturare il liquore. Al qual fine si adopera il carbonato di soda versato poco a poco, il carbonato di calce o di magnesia. Quando si è saturato l'acido con la calce si precipita quello della dissoluzione col mezzo dell'ossalato d'ammoniaca, si lava

l'ossalato di calce, e lo si calcina per ottenere la calce. Si aggiunge a questo un eccesso d'acido solforico, si calcina di nuovo e lo si dosa allo stato di solfato.

Gli acetati neutri racchiudono nella loro base il terzo della quantità d'ossigeno che trovasi nell'acido. Non si conoscono acetati acidi, tranne l'acetato acido d'ammoniaca. Ma vi sono acetati basici a diversi stati di soluzione.

Gli acetati sono decomponibili al fuoco e dan luogo a prodotti che variano al variare della potenza della affinità che unisce la base all'acido. Quando si calcinano in vasi chiusi gli acetati della prima sezione, fa d'uopo per distruggerli di una alta temperatura. L'acido è interamente decomposto. L'alcali rimane allo stato di carbonato, a meno che la temperatura non sia tale che questo sale non possa resistergli. Ma, quantunque transitoria, la formazione del carbonato ha sempre luogo anche in questo caso. Si ottiene oltre questo residuo del gaz acido carbonico, dell'ossido di carbonico ed idrogeno carbonato in piccola quantità; un poco d'acqua, delle tracce d'un olio bituminoso, ed infine per principale prodotto dell'*acetone*, cioè una sostanza particolare che indicavasi sotto il nome di *spirito piroacetico*.

L'acido acetico si separa dagli ossidi della seconda sezione, sotto l'influenza del calore, con molta facilità, e quasi senza alterazione.

Gli acetati dei metalli della terza e della quarta sezione danno talvolta distillati dell'acido acetico, e dello spirito piroacetico. Il residuo si compone di un po' di carbone e di metallo o del suo ossido, quando quest'ultimo è poco riducibile. Così gli acetati di rame, di piombo, di niccolo, lasciano dopo la loro decomposizione un residuo di metallo; mentre l'acetato di protossido di ferro lascia un ossido nero, quello di manganese un ossido bruno, quello di zinco un ossido bianco.

Infine, gli acetati delle due ultime sezioni, si convertono ad una temperatura poco elevata, in metallo, acido acetico ed acido carbonico.

Gli acetati che possono sopportare la fusione ignita, cristallizzano pel raffreddamento che li sussiegue, in pagliuole scagliose, la cui tessitura a fogliette e i brillanti riflessi lasciano sovente riconoscere un acetato. Quando gli acetati si trovano in uno stato di dissoluzione estesa provano talvolta una spontanea distruzione. Questo effetto si manifesta sovente negli acetati della prima se-

zione. La base passa allora poco a poco allo stato di carbonato e il liquore si copre di screziature verdastre.

Questo fenomeno esigerebbe un più attento esame.

Gli acetati sono facili a caratterizzarsi in ragione dell'odore di aceto che sviluppano sotto l'influenza dell'acido solforico, dei precipitati bianchi, lamellosi e lucidi che formano col nitrato di protossido di mercurio, e il nitrato d'argento. Finalmente colla facoltà che possiede il loro acido di produrre sali solubili con quasi tutte le basi e di volatilizzarsi senza alterazione.

3001. *Acetato di potassa.* Per ottenere addirittura questo sale perfettamente bianco, bisogna adoperare materie ben pure. Adoperandosi l'aceto distillato con la potassa di commercio che deve scegliersi più bianca che si può, bisogna conservare un eccesso d'acido nel liquore in tutto il tempo della evaporazione. Senza di tale precauzione, la piccola quantità di materia vegetabile straniera che racchiude sempre l'aceto distillato si annerirebbe sotto l'influenza della potassa. Del resto è facile rimediarvi, perchè si può scolorare il sale coll'uso del carbone animale. La dissoluzione dell'acetato di potassa concentrata sino alla consistenza del mele, poi lentamente evaporata, dà cristalli lamellosi. Disseccando il sale, riscaldandolo sino alla fusione e lasciandolo raffreddire, si rappiglia in una massa fogliosa alla quale si è dato il nome di terra sfogliata di tartaro, o terra sfogliata vegetabile.

Questo sale è estremamente deliquescente, al punto che al contatto dell'aria si copre quasi nell'istante medesimo di goccioline. Si discioglie benissimo non solo nell'acqua ma ancora nell'alcool. Il suo sapore è piccantissimo.

Siccome l'acetato di potassa è uno dei sali più solubili che si conoscano, do qui i risultamenti relativi alla sua solubilità sulla scorta di Ozann. Le quattro osservazioni che ha fatte indicano che la solubilità segue una linea retta, e che la sua equazione sarebbe $x = 676 + 5t$; cioè che 100 parti di acqua che disciolgono 176 di sale a 0° ne discioglierebbero ad un'altra temperatura 176 più 5 moltiplicato pel numero di gradi centigradi che esprime la temperatura.

Sale disciolto da 100 parti d'acqua.

	Esp.	Calc.
a 0	»	176
2°	188	186
13°, 9	229	245
28°, 5	311	318
62°	492	486
100°	»	676

sicchè al punto d' ebollizione la solubilità sarebbe enorme.

Quando si fa passare una corrente di cloro in una dissoluzione acquosa d' acetato di potassa, il gaz è assorbito senza sviluppo d'acido carbonico, e il liquore diventa decolorante ad altissimo grado. Prende il sapore dei cloriti o dell' acqua ossigenata senza produr macchie su la lingua, e senza comportarsi com' essa sull' ossido d'argento. Abbandonato all'aria sviluppa del cloro e perde la sua virtù decolorante. Sottoposto alla distillazione dà dell'acido acetico, pochissimo cloro e nessun ossigeno.

L' acido carbonico decompone l' acetato di potassa in dissoluzione nell' alcool. Si depone del carbonato di potassa, e il liquore ritiene dell' acido acetico, una parte del quale è adoperato a formare dell' etere acetico.

Riscaldandosi leggermente insieme dell' acetato di potassa e dell'acido arsenioso, si sviluppa dell' idrogeno carbonato, dell' idrogeno arsenicato, dell' acido carbonico, dell'acqua, dello spirito piroacetico ed un liquore oleoso misto d' arsenico metallico. Quest'olio, che purificato dalla distillazione con del cloruro di calcio, è incoloro, spande densi buffi di fumo all' aria, esala un odore orribilmente fetido, dal suo inventore porta il nome di liquido fumante di Cadit. Lo studieremo altrove.

L' acetato di potassa fuso è un sale anidro che contiene

1 at. acido acetico	=	643, 52 oppure	52, 25
1 at. potassa	=	587, 91	47, 75
		1231 43	100, 00

Questo sale è adoperato in medicina come fondente. Trovasi in un gran numero di piante la cui incenerazione somministra del carbonato di potassa.

Acetato di soda. Questo sale facilissimamente cristallizza e quando la dissoluzione contiene un po' di bitume, i cristalli sono voluminosissimi, e lo sono meno quando il liquore è puro. Questi cristalli, invece d'esser deliquescenti come quello di soda, sono efflorescenti al contrario in un' aria secca. L' acetato di soda è solubile

in circa tre volte il suo peso d'acqua fredda, e molto più nell'acqua calda. L'alcool si discioglie pure ma in minor quantità.

L'acetato di soda possiede minor solubilità di quello di potassa. Se le seguenti osservazioni sono esatte la solubilità aumenterà rapidissimamente a partire dai 30°.

	Sale disciolto da 100 d'acqua
a 6°	25, 6
37°	41, 0
48°	58, 8

Il suo sapore è amaro e piccante, senz'essere disaggradevole. Sottoposto alla azione del fuoco prova primamente una fusione acquea, poi la fusione ignea, e se il calore è spinto più oltre, si decompone dando del carbone, del carbonato di soda e dello spirito piroacetico. È composto di

1 at. acido acetico	= 643, 52	oppure 62, 20	100
1 at. soda	= 390, 92	37, 80	
Acetato di soda secco	= 1034, 47	60, 51	100
12 at. acqua	= 674, 88	34, 49	
Ac. di soda cristalliz.	1709, 35		

L'acetato di soda fuso era chiamato dagli antichi terra fogliata minerale per opposizione all'acetato di potassa ch'essi chiamano terra fogliata vegetabile.

L'acetato di soda serve, come abbiamo notato, ad ottenere l'acido acetico cristallizzabile, e lo vedremo poi fabbricato più in grande nelle fucine che purificano l'acido pirolegnoso. Questo sale, preso allo stato d'impurità, nel quale si trova il pirolegnite di soda non purificato, serve a preparare il sodio.

3002. *Acetato di barite*. Questo sale, che può procurarsi trattando coll'acido acetico il solfuro di bario diluito nell'acqua, ha un sapore acre e piccante. Si discioglie pressochè nel suo peso d'acqua bollente. È un po' meno solubile a freddo. 100 parti d'alcool freddo ne disciolgono press'a poco 1 p., e 100 d'alcool bollente 1 p. 172.

Quando lo si fa cristallizzare ad una temperatura inferiore a 15°, ritiene, a detta di Mitscherlich, una quantità d'acqua, il cui ossigeno sta a quello della base :: 3 : 1. I cristalli rassomigliano a quelli dell'acetato di piombo, e sono efflorescenti; quando cristallizza ad una temperatura almeno di 15°, forma dei prismi che fanno efflorescenza all'aria senza perdere la loro forma, e la cui acqua di cristallizzazione racchiude tanto ossigeno quanto la base.

L'acetato di barite contiene:

1 at. barite	956, 88	62, 0	} 100
1 at. acid. acetico	643, 52	40, 0	
	1600, 40	93, 4	
2 at. acqua	112, 48		
	1712, 88		

Sottoposto alla distillazione l'acetato, che racchiude acqua, somministra

Carbonato di barite . .	72, 2
Carbone	1, 2
Acetone	18, 3
Acqua	6, 6
Gaz carburati	1, 7
	100, 0

Sì che può dirsi che se lo stesso acetone non subisse alcuna alterazione col fuoco, la conversione in acetato di barite ed acetone sarebbe esattamente netta.

L'acetato di barite si decompone prima d'essere portato a calor rosso.

Acetato di stronziana. È solubilissimo nell'acqua. La sua dissoluzione dà a 15° dei cristalli nei quali la base contiene il doppio dell' ossigeno dell' acqua di cristallizzazione. I cristalli formati ad una temperatura più bassa racchiudono una quantità d'acqua il cui ossigeno è quadruplo di quello della base.

Acetato di calce. Cristallizza in aghi prismatici d'uno splendor setoso, che fanno col calore efflorescenza perdendo la loro acqua di cristallizzazione. È solubile nell'acqua e si discioglie pure nell'alcool.

È formato di

1 at. acido acetico	= 643, 52	oppure	64, 37
1 at. calce	= 356, 03		35, 64
acetato di calce	= 999, 55		100, 00

3003. *Acetato di magnesio.* È amarissimo, difficilmente cristallizzabile, solubile nell'acqua e nell'alcool, leggermente deliquescente.

Acetato d'allumina. Questo sale ha tali proprietà che rendono utilissimo il suo uso nella manifattura delle tele inverniciate. È incristallizzabile, solubilissimo, fortemente igrometrico, stitticissimo ed astringentissimo. Un calore poco alto basta a decomporlo e volatilizza il suo acido.

Quando è puro, la sua dissoluzione non è turbata dal calore, ma quando il liquore contiene dell'allume, del solfato di potassa, di soda, di magnesio o d'ammoniaca, del nitrato di potassa od ancora del sal marino, la elevazione della temperatura cagiona un deposito d'allumina. Questa terra torna a sciogliersi col raffreddamento.

L'acetato d'allumina è il mordente per lo più adoperato nella fabbricazione delle tele inverniciate. La sua solubilità permette di applicarlo allo stato di dissoluzione fortemente carica. Sendo deliquescente, rimane, disseccandosi sotto forma di pasta, e non può offrir l'inconveniente di distruggere cristallizzando i disegni delle stoffe. Finalmente la facilità con la quale perde il suo acido lo rende atto a cedere al tessuto di cui è impregnato, dell'allumina o un sotto sale d'allumina capace di fissar le materie coloranti.

L'acetato d'allumina destinato agli usi della tintoria, si prepara decomponendo a freddo l'allume coll'acetato di piombo. Si precipita del solfato di piombo, mentre resta nel liquore dell'acetato d'allumina e dell'acetato, od anche del solfato dell'altra base dell'allume, secondo la maggiore o minor quantità di acetato di piombo adoperata. L'acetato d'allumina, che per tal modo si ottiene, non è dunque puro, ma il sale col quale si unisce non produce alcun effetto nocivo sui colori che si tratta di fissare. Prima d'applicare l'acetato d'allumina sulle parti della tela che si vorrebbero dipingere, vi si stende uno strato di gomma, od amido.

Si tentò la sostituzione all'acetato di piombo dell'acetato di calce, il cui prezzo è molto più basso. Questa sostituzione non è sempre conveniente e molti colori soffrirebbero dell'uso di questo prodotto, in ragione della difficoltà di ottenere per tal modo dell'acetato d'allumina puro, di solfato di calce, e degli inconvenienti che offre questo ultimo sale nelle opere di tintoria.

L'acetato d'allumina supposto anidro è composto di

3 at. acido acetico	= 1930, 56	oppure	75, 025
1 at. allumina	= 642, 33		24, 975
1 at. ac. d'allumina	= 2572, 88		100, 000

3004. *Acetati di manganese.* Si adoperano per intaccare le tele, e soprattutto per portarvi dell'ossido di manganese. Basta, per ottenerli proprii a quest'uso, versare dell'acetato di calce sul solfato di manganese, residuo della preparazione del cloro in grande, dapprima satu-

rato per mezzo della creta che ne precipita tutto l'ossido di ferro.

L'acetato di manganese è solubile nell'acqua e nell'alcool. Cristallizza in tavole d'un rosso amatista, inalterabili all'aria.

L'acetato di tritossido è un sale solubilissimo e pochissimo stabile, che si adopera in tintoria per dare un color rosso bruno.

Acetato di protossido di ferro. È verde allo stato di dissoluzione nell'acqua, e si rappiglia colla cristallizzazione in una massa radiata, perfettamente bianca quando è pura. Per ottenerlo a questo stato, si decompone coll'acetato di piombo, il solfato di protossido di ferro privato di solfato di perossido, e si filtra il liquore in una storta tubulata piena d'idrogeno, e comunicante con un provino pieno dello stesso gaz. Può altresì procurarsi l'acetato di protossido, abbandonando a sè medesimo un misto d'acido acetico e di raschiatura di ferro senza il contatto dell'aria, o versando dell'acido acetico sul sulfuro di ferro idratato. Coll'aggiunta di questo sulfuro e d'un po' d'acido acetico, può convertirsi in protossido il perossido che affetterebbe una dissoluzione d'acetato di protossido. Svaporato nella storta ove s'è fatta la dissoluzione e raffreddato al sicuro dall'aria, l'acetato di protossido di ferro si rappiglia in massa bianca e setosa.

Le arti non fanno uso d'acetato di protossido di ferro preso allo stato di purezza. Ma in tintoria lo si adopera misto con quello di perossido, quale lo si ottiene lasciando operare l'aceto sul ferro al contatto dell'aria. Gli acetati di ferro hanno sopra i solfati il grande vantaggio di non poter nuocere com'essi, al tessuti coll'eccesso del loro acido, ed in oltre cedono la loro base con maggior facilità.

Acetato di perossido di ferro. L'acetato neutro di perossido di ferro è solubilissimo nell'acqua, dalla quale una lenta evaporazione lo separa in una brina d'un rosso bruno molto cupo, deliquescente. È solubile nell'alcool e nell'etere solforico. Non si ottiene che dell'ossido evaporandolo a secco. Su tal proprietà è fondato un procedimento analitico applicabile ai miscuglio di sale di ferro e di manganese, e che trovasi descritto al tom. III. Pure ho notato che trattando convenientemente l'evaporazione, si otteneva per residuo un sotto-acetato solubile.

L'acetato di perossido di ferro si prepara in grande

nelle fabbriche d'acido pirolegnoso pei bisogni della tintoria. Si adopera a tal uopo l'acido distillato. Faceasi primamente uso dell'acido non purificato, ma ottenevasi allora un sale talmente impuro che non racchiudeva mai meno del 2 per 100 di bitume. Questa materia nuoceva al colore fissato sul tessuto ed offriva maggiori inconvenienti. Siccome il bitume che si attaccava al ferraccio sul quale versavasi l'acido perilegnoso non tardava a preservarlo dall'azione dell' acido, bisognava per sbarazzarlo disporlo in mucchi e darvi fuoco: il bitume ardeva, e il calore prodotto dalla combustione provocava l'ossidazione del ferro.

Ora vuolsi piuttosto prendere l' acido distillato, contrassegnante 3° B, il che corrisponde ad una ricchezza di 6 p. 1/2 acido acetico anidro per 100 di liquido. Lo si versa su bruscoli o pezzi di ferro disposti in un tino a due fondi munito d' una pevera collocata nella parte inferiore. Dopo qualche tempo di contatto si sviluppano bolle d'idrogeno in grandissima quantità. Quello che scola dalla pevera è riunito di quando in quando nel tino: in capo a tre o quattro giorni la dissoluzione è interamente terminata: contrassegna 10°: la si concentra, sino a che sia salita al 14 o 15°. Giunta a questo punto vien posta in commercio.

Con 10 p. di ferraccio se ne ottiene 100 di.

L'acetato neutro di perossido di ferro è formato di:

3 at. acido acetico	1930, 56 oppure	66, 355
1 at. perossido di ferro	978, 41 –	33, 645
1 at. acetato di perossido	2908, 97	100, 000

Il sotto acetato di perossido di ferro, ottenuto svaporando a un calor lenissimo l' acetato neutro, è solubile nell'acqua che colora fortissimamente. La sua soluzione, come pure quella degli altri sotto sali di perossido, si comporta con certi reattivi tutt'altrimente che i sali neutri e gli acidi di perossido di ferro. Così il cianuro di potassio e di ferro non produce alcun precipitato azzurro, è bisogna per far comparire l'azzurro di Prussia saturare l'eccesso di ossido.

V'ha un altro sotto acetato di perossido che si precipita, allo stato di polvere rossastra insolubile, dalla dissoluzione dell'acetato neutro di protossido di ferro.

Acetato di zinco. L'acetato di zinco è un astringente energico, adoperato in medicina. La sua dissoluzione estesissima è atta a vincere le infiammazioni degli occhi

e delle palpebre. È solubile e cristallizza in lamine esagone., leggermente efflorescenti.

Acetato di niccolo. È solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool. I suoi cristalli sono verdi, e leggermente efflorescenti.

Acetato di cobalto. La sua soluzione è rossa; con la evaporazione dà una massa violetta e deliquescente.

3005. *Acetato d'antimonio.* Questo sale è solubilissimo e forma piccoli cristalli. Lo si adoperava un tempo come vomitorio.

Acetato di protossido di rame. Si sublima in lucide pagliuoline, e sotto forma di cristalli leggieri, lanuginosi, bianchi, negli apparecchi ove si distilla l'acetato deutossido neutro, soprattutto quando lo si riscalda accuratamente, e in tal caso se ne può ottenere il 20 per 100. Posto in contatto con l'acqua, si decompone in acetato di deutossido di rame, ed in rame metallico pulverolento. L'azione dell'aria umida produce lo stesso effetto.

3006. *Acetati di deutossido di rame.* Se ne distinguono sin cinque varietà.

Verderame. L'acetato neutro, velenosissimo, cristallizza in prismi romboidali d'un verde azzurrastro leggermente efflorescenti. Si disciolgono nell'acool in piccola quantità, e compiutamente in cinque volte il loro peso d'acqua bollente. La soluzione acquea estesa si decompone col calore e lascia deporre un sale tribasico. L'acetato di rame è adoperato come colore. Altre volte se ne facea grand'uso per la preparazione dell'aceto radicale, ma dopo la scoperta dei metodi che procurano l'acido pirolegnoso puro e cristallizzato il suo consumo va sempre più diminuendosi. Sottoposto alla distillazione comincia a perdere l'acqua di cristallizzazione poi l'acido acetico al quale si unisce lo spirito piroacetico: dà origine ad un po' d'acetato di protossido che si sublima in cristalli bianchi e fioccosi. Si sviluppano del gaz carbonico e dei gaz infiammabili e rimane un residuo di rame con alcune tracce di carbone. Questo rame è in uno stato di divisione che lo rende capace di ardere come l'esca quando vi si dà fuoco in un punto. Questo residuo è anche piroforico purchè la temperatura sia un poco elevata.

Riscaldato al contatto dell'aria l'acetato di rame prende fuoco ed arde con una bella fiamma verde.

Aggiunto dello zuccaro ad una dissoluzione acquosa d'acetato di rame e che si fa bollire, precipita tosto una polvere rossa cristallina composta di piccoli ottaedri microscopici e interamente formata di protossido di rame puro.

Il liquore filtrato rimane colorato in verde azzurrastro. Non prova azione per parte dello zuccaro, e il rame sembra essere complicato in una combinazione particolare che sarebbe prezzo dell'opera il fondatamente studiare.

Dapprima gli Olandesi soli conobbero il processo della fabbricazione dell'acetato neutro di rame, e per rendere più difficile a scoprirsi il loro segreto, davano a questo sale il nome di verde distillato. Lo si conosce adesso comunemente in commercio sotto i nomi di verderame e cristalli di Venere.

Montpellier sommministrava quindi in Francia quasi tutto il verderame. Lo si ottiene per via dell'aceto e del sotto acetato di rame. Si fanno riscaldare insieme 1 parte di questo sotto acetato recentemente preparato e 2 p. di buon acetato distillato: si agita di quando in quando con una spatola di legno, e quando il colore del liquido più non aumenta d'intensità lo si lascia deporre, poi lo si decanta. Si versa di nuovo aceto sul deposito e se si colora meno del primo vi si aggiunge un po' del sotto acetato. I residui non consistono che in rame poco ossidato. Si distribuiscono in strati di due pollici di grossezza al più, sopra tavole allogate intorno all'officina. Si bagnano di tempo in tempo con dell'aceto e si rinnovano le superficie. Queste si coprono d'efflorescenze che si trattano come il primo sotto acetato. Quanto alla dissoluzione lo si fa svaporare sino a pellicola e cristallizzare in vasi, ove si collocano regoli di legno fessi in quattro ad una delle estremità, intorno ai quali i cristalli vengono ad aggrupparsi in grossi fiocchi.

L'acetato neutro di deutossido di rame è formato di

1 at. acido acetico	= 643, 52	oppure	56, 48	100
1 at. ossido di rame	= 495, 60		43, 52	
	1139, 12		90, 01	100
2 at. acqua	112, 62		8, 99	
	1251, 74			

La distillazione dell'acetato neutro di rame somministra notevolissimi prodotti, e un po' svariati secondo che è rapida o lenta.

La lenta distillazione eseguita a bagno secco, dà immediatamente origine ad un prodotto volatile bianco, che si condensa in fiocchi cristallini, tanto alla superficie del residuo, quanto verso la sommità ed anche nel collo della storta. Egli è facile accertarsi che questa sostanza

consiste in acetato di protossido di rame, perchè quando la si tratta coll'acqua dà del rame diviso moltissimo e una dissoluzione d'acetato di deutossido azzurro.

Nello stesso tempo che questo acetato di protossido prende origine il resto della materia prova cambiamenti che era più facile il prevedere. Il rame si riduce a spese dell'acido acetico e si sviluppano del gaz acido carbonico e alcuni gas infiammabili.

Una porzione dell'acido acetico, che non è adoperato a queste reazioni, si sviluppa in natura. Un'altra porzione si converte in acetone, soprattutto verso la fine della distillazione.

Adet ha ottenuto, distillando l'acetato neutro a bagno secco, i seguenti risultati.

Residuo di rame, divisissimo, misto di carbone	31, 2
Acetato di protossido	8, 8
Prod. liquido formato d'acido acetico ed acetone	48, 2
Gaz o perdita	11, 8
Acetato distillato	100, 0

Il prodotto liquido che si raccoglie nel recipiente è formato d'acido acetico, d'acqua, d'acetone e d'acetato di deutossido di rame: è turbato da alcun pò di rame divisissimo.

Queste due ultime sostanze derivano dallo acetato di protossido che s'è sublimato durante la distillazione, e che s'è decomposto disciogliendosi nell'acido liquido che è venuto a condensarsi nel collo della storta. Sarebbe utile verificare se la produzione dell'acetato di protossido di rame, non sia accompagnata da quella di qualche acido volatile.

Quando la storta è riscaldata a fuoco scoperto, e rapidamente, si ottiene meno acetato di protossido.

I signori Derosne, operando su 20 chilogrammi hanno ottenuto i seguenti risultamenti, in una operazione eseguita a fuoco scoperto e prolungata per due giorni.

Residuo di rame misto d'un po' di carbone	34, 5
Prodotto liquido	49, 0
Prodotti gazosi o perdita	16, 5
	100, 0

Il prodotto liquido fu separato in quattro parti che si ebbe cura di separatamente raccogliere, e che molto differivano tra loro:

La prima era leggermente azzurrastra, d'un odor acido debole, e pesava 13, 5
La seconda d'un odor più forte, era più carica 15, 1
La terza, più carica ancora, d'un odor fortemente acido ed un pò empireumatico . . . 19, 1
La quarta, debolmente acida, d'un odor empireumatico e di color di cedro 1, 3

49, 0

Da tutte queste particolarità è manifesto che nella distillazione dello acetato di rame idratato, l'acqua tende a svilupparsi per la prima, che si ottiene poi il prodotto più acido coi prodotti derivanti dalla distruzione dell'acetato di protossido che si volatizza, e che si forma finalmentè dell'acetone per prodotto principale, verso la fine della operazione.

A purificare il prodotto liquido per tal modo preparato, bisogna sottoporlo alla distillazione: l'acetato di rame che lo colora rimane per residuo: l'acctone, l'acqua e l'acido acetico si sviluppano nell'ordine indicato. Ma colla distillazione sarebbe difficile separar tutto l'acetone, quantunque i primi prodotti ne siano molto carichi.

Questa rettificazione somministra l'acido impuro, posto in commercio sotto il nome di aceto radicale. Se ne fabbrica ancora qualche poco.

Vert-de-gris. Questa sostanza in commercio presentasi sotto due aspetti diversi: ora è d'un azzurro chiaro, e componesi d'acetato di rame sesquibasico: ora è verdastro, ed in tal caso, che è il più ordinario, consiste in acetato bibasico. Quest'ultimo sale ha un' apparenza meno cristallina: tutt'a due sono idratati. V'ha anche un'altra specie di *vert-de-gris* che non bisogna confondere col sotto acetato di rame, ed è la sostanza verde formata dall'azione dell'aria umida sui vasi che non si è avuto cura di pulire; è un sotto carbonato di rame.

A Montpellier, v' ha alcune fabbriche che adoperano la feccia delle uve a formar del *vert-de-gris*. La si abbandona a sè stessa fino a che la fermentazione acida comincia: poi la si colloca a strati alternativi sopra un suolo ammattonato al pian terreno, con lamine di rame, la cui superficie fu preventivamente intaccata da una soluzione acquea di *vert-de-gris*; la massa è terminata da uno strato di feccia. In capo a circa quindici giorni le lamine di rame sono coperte d'una grandissima quantità d'acetato di rame; si ritirano, si bagnano col-

l'acqua, e si espongono per un mese all'aria. L'acetato assorbe dall'acqua e combinandosi coll'ossido di rame che ne nasce produce un sotto sale che cristallizza in fiocchi fibrosi e setosi. Si separa lo strato di sale formato per poter riporre il rame non intaccato in contatto con la feccia. Per tal modo tutto il metallo passa allo stato d'acetato sesquibasico.

Si racchiude finalmente il sale in sacchi di pelle che si comprimono e rivolgono in diversi sensi in modo da dar loro la forma di cubi, sotto cui si vedono in commercio.

A Grenoble si bagna d'aceto il rame e in Svezia si accatastano le lamine di rame con pezzi di panno frapposti inzuppati d'aceto, e per tal modo si ottiene dell'acetato bibasico.

La facilità con la quale l'aceto intacca il rame sotto l'influenza dell'aria, è bene spesso cagione di sinistri avvenimenti derivanti dall'impiego di questo metallo nella cucina. L'acido acetico non può disciogliere rame durante l'ebollizione del liquido, ma a freddo, potendo tenere dell'ossigeno in dissoluzione, il metallo trovasi collocato in circostanze favorevoli alla produzione dell'acetato e le vivande preparate possono trovarsi infette da questo sal velenoso.

Acetato di rame sesquibasico. L'acetato di rame sesquibasico è insolubile nell'alcool anche non rettificato. L'acqua invece lo discioglie, e la soluzione riscaldata depone un sal basico. L'acetato sesquibasico di rame cristallizza in modo più regolare. Una temperatura che non oltrepassi i 100° gli fa perdere la metà dell'acqua contenuta e la rende un po' più verde. Si ottiene questo sale versando in una dissoluzione concentrata e bollente d'acetato neutro dell'ammoniaca a piccole porzioni sino a che si disciolga il precipitato formato. Il sale si depone in massa pel raffreddamento del liquore. Lo si lava con l'alcool diluito dopo averlo compresso tra raddoppiamenti di carta. L'alcool aggiunto alla dissoluzione ne precipita una nuova quantità. Si depone pure l'acetato sesquibasico di rame sotto forma di massa azzurrastra non cristallina, al principio della evaporazione spontanea del liquore ottenuto trattando coll'acqua il *vert-de-gris* di commercio.

Ecco la composizione di questo acetato.

2 at. acido acetico	= 1287, 04 oppure	46, 39	100,00
3 at. ossido di rame	= 1486, 80	52, 61	

Sale anidro	= 2773, 84		
12 at. acqua	= 674, 90		
Sale cristallizzato	3448, 74		

I cristalli riscaldati a 100° contengono

Acetato sesquibasico anidro	— 2773, 84	oppure	89, 16
6 at. acqua	— 337, 40		10, 84
Acetato sesquibasico seccato a 100 gradi	— 3111, 24		100, 00

Acetato di rame bibasico. È formato di

1 at. acido acetico	— 643, 2	oppure	27, 85
2 at. ossido di rame	— 991, 2		42, 93
1 at. acqua	— 674, 9		29, 22
	2309, 3		100, 00

Questo sale cristallizza in pagliuole azzurre. L'acqua lo decompone in sale più basico insolubile e in acetati neutro e sesquibasico che si disciolgono. Spingendo l'azione dell'acqua si ottiene nel liquore circa 1/10 dell'ossido allo stato di sal neutro ed 1/5 allo stato di sotto sale. Un calore di 60° basta a distruggere l'acetato di rame bibasico. Si sviluppa 24, 5 per 100 d'acqua, e rimane una massa verde formata d'un misto d'acetato neutro e d'acetato tribasico, contenente l'uno e l'altro dell'acqua di cristallizzazione, e tra quali l'acido si trova egualmente diviso.

Acetato tribasico. L'acetato tribasico è insolubile nell'acqua. Pare il più stabile dei composti formati dall'acido acetico e dall'ossido di rame. Pure con lavature prolungate all'acqua bollente lo si trasforma in acetato più basico ancora ed acetato solubile. Si produce quando si tratta il *vert-de-gris* coll'acqua, quando si fa macerare l'acetato sesquibasico con dell'idrato di rame, e quando si versa nella soluzione d'acetato neutro una quantità d'ammoniaca insufficiente a ridisciogliere il precipitato. Il sale è formato di:

1 at. acido acetico	= 643, 52	oppure	27, 98
3 at. ossido di rame	= 1486, 80		64, 67
3 at. acqua	= 168, 52		7, 35
	2298, 84		100, 00

È infine un acetato di rame eccessivamente basico di cui ecco la composizione

1 at. acido acetico	=	643, 52	oppure 2, 49
48 at. ossido di rame	=	23788, 80	92, 27
24 at. acqua	=	1349, 80	5, 24
		25782, 12	100, 00

Si precipita quando si scalda una dissoluzione, diluita di sal neutro, e meglio ancora quella del sale sesquibasico. Quando quest'ultima è estesissima, una temperatura di 20 a 30° basta a decomporre il sale disciolto. Il precipitato è d'un bruno talmente cupo, che par nero quando è riunito. Arde all'aria con una leggiera detonazione; mandando scintille. L'acqua, dopo una lavatura lungo tempo prolungata, lo decompone sciogliendo un acetato più ricco di acido e lasciando dell'ossido di rame per tal modo tenue che passa facilmente per traverso ai filtri.

Lo zuccaro, in dissoluzione nell'acqua, ha la proprietà di disciogliere i sotto acetati di rame. 48 p. di zuccaro operano la dissoluzione d'una parte di *vert-de-gris*. Il liquore è verde, resiste all'azione dell'ammoniaca, dell'idrogeno solfurato, come pure a quella del cianuro giallo di potassio e di ferro.

3007. *Acetato di piombo*. L'ossido di piombo si combina in parecchie proporzioni all'acido acetico.

L'acetato neutro è conosciuto sotto il nome di sale o di zuccaro di saturno, e rassomiglia di fatto al zuccaro al sapore ed all'aspetto. Cristallizza in prismi allungati a quattro faccie, terminati da sommità diedre. Sono efflorescenti, solubili nell'acqua e nell'alcool. La presenza di questo sale nell'acqua non aumenta quasi il punto d'ebollizione. L'acetato di piombo comincia a provare la fusione acquea a 57°, 5. Verso i 100° il liquido entra in ebollizione, perde la sua acqua di cristallizzazione, e si rappiglia in massa anidra formata da laminette sfogliate. Per fonderlo di nuovo bisogna riscaldarlo più fortemente: verso i 280° il sale è compiutamente liquido. Poi si sviluppa in vapori d'acido acetico ed in un po' di spirito piroacetico. Se si lascia raffreddare il residuo, si ha dell'acateto tribasico allo stato d'una massa cristallina sfogliata. Prolungando l'azione del calore si ottiene dello spirito piroacetico e dell'acido carbonico. Il residuo della distillazione è piombo divisissimo dotato di grande combustibilità.

L'acetato di piombo in dissoluzione è decomposto dal-

l'acido carbonico; si precipita un po' di carbonato di piombo, ed è posto in libertà un po' d'acido acetico che preserva il resto del sale dall' azione del gaz carbonico. La piccola quantità di quest' acido contenuto nell' aria può anche alterare l' acetato di piombo in efflorescenza di cui una parte passa allo stato d' acido che si volatilizza.

Il sale di saturno è formato di

1 at. protossido di piombo	1395, 0	68, 4	100
1 at. acido	643, 5	31, 5	
	2038, 5	85, 8	
6 at. acqua	337, 5	14, 2	
	2376, 0		

Lo si fabbrica disciogliendo il litargirio nell'acido acetico, o facendolo operare coll'ossigeno dell'aria sul piombo metallico.

Ecco come si eseguisce il primo processo, che nella maggior parte dei casi è il più vantaggioso. Si unisce dell'acido acetico proveniente dalla distillazione del legno, ben puro da materia oleosa, e contrassegnante al più 8° all'areometro, con la quantità di litargirio conveniente alla saturazione. La dissoluzione si fa immediatamente con una gran produzione di calore. Si mantiene l' elevazione di temperatura facendo un po' di fuoco sotto la caldaia nella quale si opera. Si aggiunge dell'acqua proveniente dalle lavature delle anteriori operazioni, si spinge la dissoluzione a 48 o 55°, secondochè si cerca ottenere il sale ad uno stato più o meno compatto. Lo si lascia in quiete per qualche tempo e quando è limpido lo si versa nelle terrine. Quando la cristallizzazione è operata, lo si colloca in piedi lungo un canaletto leggermente inclinato e conducente ad un piccolo serbatoio. In capo a 36 ore la cristallizzazione è ordinariamente terminata. Si ottengono così i tre quarti del sale e si fanno seccare i cristalli in una stufa ad una mitissima temperatura perchè non sfioriscano. Le acque madri sono unite alle dissoluzioni susseguenti o evaporate o riportate nei cristallizzatoi. I cristalli che si ritirano ordinariamente colorati, si purificano con una seconda cristallizzazione. Quando le acque madri non si cristallizzano, si decompongono con l'acido solforico per estrarne l'acido acetico, o col carbonato di soda che precipita del carbonato di piombo e lascia nel liquore dell' acetato di soda. Il carbonato di piombo può servire,

come il litargirio, a formare dell'acetato di piombo, e l'acetato di soda può dare dell'acido acetico.

I litargirii trattati coll'acido acetico lasciano un residuo composto di materie terrose, d'argento, di piombo. Si tentano come minerale d'argento. Quando i litargirii contengono dell'ossido di rame si può togliere tutto questo metallo al liquore, ponendovi delle lamine di piombo, perchè il piombo decompone l'acetato di rame. Ma molti consumatori vogliono piuttosto trovar nel sale di saturno la tinta azzurra che gli dà una piccola porzione di sale di rame.

Un tempo non preparavasi il sal di saturno altrimenti che con l'acido acetico e coll'aria sul piombo. Questo metallo deve essere preso allo stato di lamine sottili, e devesi scansare la sua presenza nel liquore da cui val meglio separarlo con la colatura che con la laminatura; è meno denso e più facile a trattarsi. Lo si fonde in una caldaia di ferro, spingendolo con un cucchiaio per colarlo in un bacino ovale di rame, ove lo si stende con un rapido movimento di rotazione. Si ottiene in lamine di circa un millimetro di grossezza: lo si taglia con una scure e se ne distribuiscono i pezzi nelle terrine. Ricevono ognuna circa 2 o 3 chilogrammi di piombo e un chilogrammo d'aceto distillato. Le superficie di metallo che non sono sommerse si ricoprono d'uno strato d'ossido. Bisogna due o tre volte al giorno immergere le lamine esterne nel liquido e scoprire al contrario le altre. Quando le lamine sono fatte sottilissime, se ne aggiungono di nuove. L'aceto posto in digestione col piombo, prende una tinta grigia di latte, quanto debole intensa, dovuta a particelle di piombo che rimangono in sospensione. Il liquido concentrato fino ai due terzi nelle caldaie di rame, stagnato, filtrato, ed evaporato poi sino al punto conveniente, cristallizza col raffreddamento. I residui metallici sono posti di nuovo in contatto con l'aceto. Questo opera la dissoluzione di piombo con una rapidità tanto più grande quanto è più concentrato. Per tal modo di fabbricazione si ottiene necessariamente dell'acetato di piombo puro di rame.

Acetato di piombo tribasico. L'acetato di piombo tribasico si produce facilmente quando si fa digerire l'acetato neutro con del *massicot* o del litargirio in polvere ben privato d'acido carbonico. Bisogna adoperare 15 p. di litargirio per 10 p. di sal neutro e ne rimangono 4 p. circa. La dissoluzione filtrata ed evaporata dà una massa

salina di acetato di piombo tribasico. Non ritiene acqua e non prende mai la forma di cristalli determinati. Nuoce alla cristallizzazione dell'acetato neutro, ritira il sale di saturno con la cristallizzazione. Il sotto acetato di piombo si discioglie nell'acqua ma non nell'alcool che al contrario lo precipita dalla sua dissoluzione acquosa concentrata. Inverdisce il sciroppo di viola, e riconduce al color cilestro il tornasole arrossato. La dissoluzione si turba all'aria e assorbe l'acido carbonico tanto facilmente quanto l'acqua di calce. L'acqua distillata per lo più vi produce un precipitato in ragione dell'acido carbonico contenuto. La soluzione estesa di questo sale, mista ad un po' di spirito di vino, è adoperata in medicina sotto nome *di acqua di Goulard o d'acqua minerale*. Quando questo sale è preparato con dell'aceto, e la dissoluzione è sufficientemente concentrata, prende una consistenza di sciroppo e forma l'estratto di saturno.

L'acetato di piombo tribasico è formato di:

1 at. acido acetico	—	643, 5 oppure	13, 34
3 at. ossido di piombo	—	4183, 8	86, 66
		4827, 3	100, 00

Acetato di piombo sesquibasico. Quando si precipita la dissoluzione dello acetato di piombo tribasico coll'ammoniaca, si ottiene una polvere bianca d'acetato ancora più basica. Questo sale può formarsi ancora facendo digerire tala dissoluzione con l'ossido di piombo. In tal caso la dissoluzione perde la maggior parte del piombo che contiene; il suo dolce sapore sparisce per dar luogo ad un sapore puramente astringente. Il sale che si produce è pochissimo solubile, soprattutto a freddo; la sua dissoluzione concentrata a caldo cristallizza col raffreddamento. Contiene una piccola quantità d'acqua di cristallizzazione. Quando gliela si toglie, prende una tinta leggermente rossastra e resta formata di:

1 at. acido acetico	—	643, 2 oppure	7, 14
6 at. ossido di piombo	—	8367, 6	92, 86
		9010, 8	100, 00

Gli usi degli acetati di piombo neutro e tribasico sono importanti. L'acetato neutro è adoperato nelle manifatture di tele inverniciate per preparare l'acetato d'allumina, ed anche talvolta in medicina. Il sotto acetato, che sotto parecchie forme è pure adoperato in medicina serve a fabbricar la cerusa. Di più questi due sali sono fre-

quentemente adoperati per le analisi e per la preparazione d'un gran numero di materie organiche.

Acetato di bismuto. L'ossido di bismuto si discioglie nell'acido acetico, ma senza poter saturarlo nè formare del sal cristallizzabile. Per ottenere dello acetato neutro di bismuto bisogna unir insieme dissoluzioni calde e concentrate di nitrato di bismuto e d'acetato di potassa e di soda. L'acetato di bismuto cristallizza col raffreddamento in pagliuole. Il nitrato di bismuto perde la proprietà di precipitare coll'acqua quando vi si aggiunge dell'acetato.

3008. *Acetato di protossido di mercurio.* Questo sale è notevole fra gli acetati per essere poco solubile a freddo ed anidro. Con esso si può riconoscere la presenza di piccole quantità d'acido acetico; perchè una dissoluzione d'un acetato solubile precipita, quando è concentrata, il protonitrato di mercurio. Anche l'acido acetico opera questa precipitazione quando è concentrato. Il precipitato possiede un'apparenza particolare, è bianco, micaceo, flessibile e come grasso. Le sue lamelle imitano le squame de' pesci. Un leggiero calore decompone l'acetato di mercurio e somministra del gaz carbonico, dell'acido acetico concentratissimo e del mercurio metallico. La luce lo annerisce. Il calore della stufa basta ad alterarlo in capo a qualche giorno, quand'anche non oltrepassa i 40°. Si manifestano alla superficie delle macchie rosse che sembrano deutossido di mercurio.

Alla temperatura ordinaria occorrono più di 300 parti d'acqua per disciogliere una d'acetato. Il calore agevola questa dissoluzione e il liquore cristallizza col raffreddamento. Quando si fa bollire la dissoluzione lascia deporre del mercurio e si forma dell'acetato di deutossido. Ma questo fenomeno è limitatissimo e la maggior parte si sottrae alla reazione.

L'alcool non discioglie questo sale a freddo, ma a caldo lo intacca e gli leva il suo acido.

Questo acetato contiene

1 at. protossido di mercurio	2631, 6	80, 46
1 at. acido acetico	643, 2	19, 54
	3274, 8	100, 00

Questo sale si ottien sempre per mezzo delle doppie decomposizioni: si versa il nitrato di protossido di mercurio il più neutro possibile, in una soluzione di acetato di soda, avendo cura che rimanga un eccesso di quest'ultimo.

Si pensa generalmente che questo sale fosse adoperato da Keyser nella sua fabbrica delle confetture. Ma Robiquet, avendo avuto occasione di vedere il sale lasciato in magazzino da Keyser dopo la sua morte, potè accertarsi ch' era formato di acetato di deutossido.

Acetato di deutossido di mercurio. Si può ottenerlo facendo bollire l'ossido rosso di mercurio con dell' aceto di legno putrefatto. Il liquore dà col raffreddamento, se è abbastanza concentrato, cristalli di questo sale.

Si presenta in lamine perlate, semi trasparenti, facili a polverizzarsi, e solubilissime nell'acqua che ne prende il quarto del peso a 10° e quasi il suo peso alla temperatura della ebollizione.

È ancora un sal anidro perchè contiene soltanto:

1 at. deutossido di mercurio	1365, 8	68, 12
1 at. acido acetico	643, 2	31, 88
	2009, 0	100, 00

Lo si prepara direttamente facendo bollire per qualche istante 100 parti di ossido rosso di mercurio con 380 parti di acetato di legno puro a 4° dello areometro. Sostituito l' idrato di mercurio all'ossido si forma una certa quantità d'acetato di protossido.

Acetato d'argento. È ancora un sal anidro. Rassomiglia singolarmente all'acetato di protossido di mercurio e può com'esso servir di reattivo per manifestar la presenza dell' acido acetico, perchè l'acqua non discioglie certamente una dugentesima parte del suo peso a freddo. Preparasi dunque con del sale per doppia decomposizione versando del nitrato d'argento nello acetato di soda.

L' acetato d' argento è in lamine perlate, flessibili, bianche, simiglianti a squame di pesce, e composto di

1 at. ossido d'argento	1851, 0	69, 5
1 at. acido acetico	643, 2	30, 5
	2094, 2	100, 0

Quando lo si riscalda, somministra dell'acido acetico concentratissimo, e lascia un residuo d' argento insieme con qualche traccia di carbone.

Acetone.

3009. Sotto questo nome vien ora indicato lo spirito piroacetico. Si ottiene l'acetone distillando gli acetati neutri a base alcalina, e si adopera a preferenza dell' acetato di calce.

Si mettono in una storta di gres uno o due chilogrammi d'acetato di calce: si adatta alla storta una giunta di vetro e una boccia con tubo convenientemente raffreddata. La distillazione lentamente condotta è spinta sino a tanto che più non veggasi passare del liquido.

Per tal modo ottengonsi tre sorta di prodotti. La storta contiene del carbonato di calce, colorato da un po' di carbone. Il recipiente racchiude dell' acqua che contiene acetone in dissoluzione, con alcune traccie d' un prodotto bituminoso. Finalmente sviluppansi dei gaz che consistono in acido carbonico, ossido di carbonico e idrogeno carbonato.

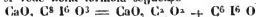
Il prodotto liquido, perfettamente neutro, più volte rettificato a bagno-maria sul cloruro di calcio, si sbarazza dell'acqua e del catrame. Quando il suo punto d'ebollizione diventa costante si ha dell'acetone puro.

Questo contiene:

C^6	—	229, 55	62, 5
I^6	—	37, 50	10, 2
O	—	100, 00	27, 3
		357, 05	100, 0

La densità del vapore dell'acetone è eguale a 2, 019 stando alle mie esperienze. Se la formola precedente corrispondesse a due volumi di vapore questa densità calcolata sarebbe eguale a 2, 022.

Egli è facile rendersi conto della produzione dell'acetone. Difatto l'acetato di calce, sendo convertito in carbonato di calce a spese dell'ossigeno e del carbonio dello acido acetico, il resto degli elementi trovasi precisamente in tale rapporto che ne risultano due volumi d'acetone, come si vede nella formola seguente

$$CaO,\ C^8\ I^6\ O^3 = CaO,\ C^2\ O^2 + C^6\ I^6\ O$$

L'acetone è liquido, incoloro, fluidissimo alla maniera dell' alcool, dotato d'un odore aromatico particolare. La sua densità è di 0, 792; bolle a 56° c. quando è puro.

Si unisce in tutte le proporzioni con l' acqua, con l'alcool, con l'etere solforico, e partecipa delle proprietà dell'alcool.

Arde con fiamma bianca, voluminosa e un po' fuliginosa. L'aria non può operare su lui, gli alcali non l'alterano; ma questi ultimi corpi col contatto dell'aria esercitano su di esso una reazione profonda. L'ossigeno è assorbito e si sviluppa una materia bruna.

L'acetone discioglie meno sali dell'alcool. Non esercita alcun'azione sul cloruro di calcio.

L'acido solforico lo discioglie sviluppando del calore. Quando si distilla il mescuglio, non si raccoglie alcun prodotto particolare. Pare, stando al signor Liebig, che si formi una combinazione d'acido particolare, quando si fa agire per tal modo l'acido solforico sull'acetone.

L'acetone distillato col cloruro di calcio dà un prodotto particolare che andremo poi studiando sotto il nome di cloro formio.

Fatto passare del cloro secco nello spirito piroacetico, il liquore si scalda, somministra molto acido idroclorico e si colora in verde giallastro o giallo. Ma ben tosto la reazione scema e non ripiglia qualche attività se non quando il prodotto sia portato all'ebollizione durante la quale vi si fa passare la corrente di cloro.

Unito all'acido solforico concentrato questo liquore lascia separare un prodotto oleaginoso che si decanta e che si rettifica sovra un po' di calce viva.

Questo nuovo prodotto è oleaginoso, d'un color d'ambra, più pesante dell'acqua che non lo discioglie e d'un odore singolarmente penetrante. La sua densità è di 1, 33.

Può rappresentarsi le sua composizione con la formola seguente:

C^6	229, 56	28, 9
H^2	25, 00	3, 1
Cl^2	442, 64	55, 6
O	100, 00	12, 4
	797, 20	100, 0

L'acetone ha dato a Chenevix, colla semplice ebollizione con gli acidi nitrico o idroclorico dei prodotti particolari che non furono studiati.

L'acetone non fu adoperato ad alcun uso.

Liquore di Cadet.

3010. Sotto il nome di liquore fumante di Cadet si indica il prodotto derivante dalla distillazione d'un misto d'acido arsenioso e d'acetato di potassa.

Un tal prodotto è facile a prepararsi. Si uniscono parti eguali d'acetato di potassa e d'acido arsenioso, e si sottopone il misto alla distillazione, in una storta di vetro munita di una giunta e d'un recipiente circondato di ghiaccio. Questo deve essere munito d'un tubo che porta il gaz in un fornello ben ventilato. Bisogna intonacar ben bene di terra le commessure di esso e difenderlo più che si può dai gaz e dai vapori che potrebbero sfuggire nella durata di quest'operazione.

Un po' al disotto del color rosso i due corpi reagiscono e somministrano dei vapori densissimi che spariscono quando l'aria dell'apparecchio è spogliata d'ossigeno.

Si ottiene, nel recipiente, dell'acqua, un olio pesante e dell'arsenico assai diviso. Resta nella storta del carbonato di potassa e dell'arsenico metallico. Si sviluppa del gaz acido carbonico, dell'ossido di carbonio, dell'idrogeno arseniato, dell'idrogeno carbonato, per tutto il tempo dell'operazione.

Si raccoglie in un imbuto il prodotto liquido gregio, e si aspetta che l'olio pesante racchiusovi sia giunto alla base del vaso per farlo cadere in una storta di vetro ove con precauzione si distilla. L'arsenico rimane nella storta. Il prodotto ottenuto racchiude dell'acqua e per sbarazzarsene basta metterlo in contatto col cloruro di calcio.

Il liquore di Cadet è incoloro, orribilmente fetido, e d'un color tenace che si fissa sulle stoffe. È velenosissimo e opera fortissimamente sull'economia animale, anche al solo respirare alcun po' del suo vapore, del che non può farsi a meno quando si prepara. Cagiona acutissimi dolori di visceri.

Esposto all'aria questo liquore esala denso fumo. Se se ne lascia cadere alcune goccie sul terreno o sulla carta s'infiamma. Rinchiuso in una boccia mal turata, cristallizza in capo a qualche tempo. All'aria e per la sua azione lenta si converte poco a poco in acido acetico ed acido arsenioso, stando a Thenard. Il cloruro gazoso lo infiamma immantinente. Posto in contatto con una dissoluzione di cloro, si cangia ancora in acido arsenioso, acido idroclorico ed acido acetico.

Questo liquore mi sembrò formato di:

Carbonio	24, 5
Idrogeno	5, 6
Arsenico	69, 0
	99, 0

Il che sembrebbe corrispondere alla formola $C^8\ I^{12}\ As$. Ma sono ben lontano dal considerar questa analisi come definitiva, a cagione delle difficoltà provate nel procurarsi una materia che può considerarsi come pura.

Acido Lattico.

SCHÉELE Opusc. t. 2 p. 101.

BRACONNOT. Annali di chimica, t. 86, p. 84 ed Annali di chimica e di fisica t. 50 p. 376.

Berzelius. Trat. di chimica.
Corriol. Giornale di Farmacia, t. 19, p. 155, e 373.
G. Gay-Lussac e Pelouze. Annali di chimica e di fisica, t. 52 p. 410.

3011. L'acido lattico, scoverto da Schéele, nel siero di latte, e trovato da Berzelius nella carne muscolare, nel sangue, e in parecchi altri liquidi animali, fu considerato da un gran numero di chimici siccome acido acetico modificato dalla presenza d'una materia organica fissa. A verificare l'aggiustatezza di tale opinione, il signor Berzelius riscaldò a rosso bruno l'acido lattico per distruggere le impurità che supponevansi commiste all'acido acetico e fece nello stesso tempo passare su di lui una corrente di gaz ammoniacale. Non ottenne acetato d'ammoniaca. Questa sperienza stabilisce in modo incontrastabile, che l'acido lattico non racchiude acido acetico bello e formato, e non permette di pensare che consister possa in una combinazione di quest'acido con una materia fissa.

Schéele ritraeva l'acido lattico dal siero, riducendo il liquido all'ottavo del suo volume e separando col mezzo del filtro il formaggio depostovi: precipitava il solfato di calce tenuto in dissoluzione nel liquore, saturandolo colla calce, finalmente isolava l'acido preparando la calce con una conveniente quantità di acido ossalico. Concentrava il liquido chiaro alla consistenza di sciroppo e sbarazzava l'acido da alcuni sali disciogliendo dell'alcool rettificato.

Berzelius ha ottenuto l'acido lattico puro ripigliando il precedente con ancora qualche impurità. Dopo averlo disciolto nell'alcool concentrato, versa nel liquore dell'acido tartarico in dissoluzione nell'alcool, sino a che non manifesta più precipitato di tartrato acido di potassa. Lo lascia poi deporre per uno o due giorni in un luogo freddo. Evapora l'alcool, riprende il residuo coll'acqua, e aggiunge alla dissoluzione del carbonato di piombo ben triturato. Tratta il sale di piombo col carbone animale, poi coll'idrogeno solforato. Caccia l'eccesso di questo gaz e aggiunge dell'idrato di protossido di stagno nuovamente preparato e ancor umido nel liquore agitando di quando in quando. In capo a parecchi giorni si raccoglie il lattato basico di protossido di stagno che s'è depositato, lo si tratta coll'idrogeno solforato e si ha l'acido lattico puro. Ma una gran parte di questo acido rimane in dissoluzione combinato con del perossido di stagno, la cui formazione è dovuta all'azione dell'aria.

Quest'acido fu trovato con l'acido acetico, in un gran numero di liquidi organici inaciditi, da Braconnot che lo indicava col nome d'acido nanceico. Si forma colla fermentazione acida in un mescuglio d'acqua e di farina di riso, nel succo di barbabiettola, in quello de' fagiuoli cotti, in un mescuglio d'acqua e di farina di frumento e a quel che pare in molte altre circostanze. Il sig. Braconnot lo trovò non ha molto nei residui d'acqua delle conciature. Il signor Thomson aveva proposto in conseguenza di tali fatti di chiamarlo acido zumico (1).

Per estrarlo dai liquidi i quali contengon solo materie organiche il signor Broconnot li concentra ad un lene calore ed alla fine a bagno maria sino che la materia sia vischiosa. Per tal modo si volatilizza quasi tutto l'acido acetico. Si versa dell'acqua sul residuo, e si satura l'acido col carbonato di zinco. Si filtra, si svapora, e si ottengono cristalli di lattati di zinco, che si purificano, facendogli subire una seconda cristallizzazione. Si precipita l'ossido di zinco col barite, poi il barite con una proporzionale quantità d'acido solforico. Più non rimane poi che dell'acido lattico. Talvolta v'hanno dei liquori ove l'acido è allo stato di lattato. Così la maggior parte delle materie solide che si trovano in dissoluzione nell'acqua residua di confezione consiste in lattati di calce e di magnesio. Dopo aver chiarificata quest'acqua con bianco di uovo e concentrata sino a consistenza sciropposa, si ottengono questi sali cristallizzati. Si purificano disciogliendoli a parecchie riprese in una piccola quantità di acqua calda e spremendoli in un lino dopo che sono chiarificati. Per terminar di purificarli si stempera nella loro dissoluzione dell'idrato d'allumina, poi del nero animale. Si fa bollire il liquore e immediatamente lo si filtra. Si decompone il lattato di magnesio coll'idrato di calce ed il lattato di calce coll'acido ossalico. L'acido lattico rimane allora in libertà.

Corriol non ha molto conobbe che un' infusione acquea di noce vomica, dopo avere per parecchi giorni fermentato lascia deporre del lattato di calce che non ha bisogno fuorchè d'essere successivamente trattato con l'alcool e l'acqua per acquistare una perfetta bianchezza. Questo sale costituisce, stando alle esperienze del signor Corriol, due o tre centesimi del peso della noce vomica. Questo chimico v'ha per egual modo trovato del

(1) Da *zume*, fermento.

lattato di magnesio. Questi due sali si sono purificati con la maggiore facilità ed hanno dato un acido che godeva della facoltà di somministrare cristalli bianchi lamellosi colla sublimazione, proprietà che il signor Corriol ha quindi conosciuta siccome propria all'acido lattico in generale.

3012. Braconnot aveva accuratamente studiato il trattamento del succo di barbabietola; i signori Pelouze e Giulio Gay-Lussac, da cui togliamo questi fatti, hanno adottato il suo metodo.

Posero del succo di barbabietole in disparte in una stufa costantemente mantenuta tra i 25 e i 30°. In capo ad alcuni giorni, un moto tumultuoso, conosciuto sotto il nome di fermentazione vischiosa, si manifesta in tutta la massa; del gaz idrogeno misto al gaz idrogeno carbonato si sviluppa in gran copia. Quando il liquido ha ripigliato la sua prima fluidità e la fermentazione è terminata, il che accade d'ordinario in capo quasi a due mesi, si evapora sino alla consistenza di sciroppo: si nota allora come tutta la massa sia attraversata da una moltitudine di cristalli di mannite, riconosciuti dal signor Braconnot, i quali, lavati con piccole quantità di acqua fredda e compressi, sono della maggior purezza. La massa contiene inoltre dello zuccaro d'uva. Si tratta il prodotto della evaporazione coll'alcool che discioglie l'acido lattico e lascia precipitar molte materie che non furono esaminate; l'estratto alcoolico è ripigliato dall'acqua che lascia un nuovo deposito. Il liquore è poi saturato con del carbonato di zinco che occasiona una precipitazione più abbondante delle altre. Dopo la concentrazione, il lattato di zinco cristallizza; lo si raccoglie e lo si fa scaldare con dell'acqua alla quale si aggiunge del carbone animale anticipatamente lavato coll'acido idroclorico. Si filtra il liquido bollente e il lattato di zinco si separa in cristalli d'una perfetta bianchezza: lo si lava ancora con dell'alcool bollente nel quale sono insolubili. Trattandoli poi, e successivamente, col barite e l'acido solforico, si ritira l'acido lattico che si concentra nel vuoto. Agitandolo finalmente con l'etere solforico che lo discioglie se ne separano alcuni residui di materia fioccosa.

Per tal modo ottenuto l'acido è affatto incoloro; se non lo è, il che non accade quando si è operato sulle ultime cristallizzazioni del lattato di zinco, lo si converte in lattato di calce, che si fa bollire con acqua e con carbone animale purificato. Il sale cristallizzato che si

ottiene è poi trattato con l'alcool bollente che lo discioglie, quindi lo si ripiglia con l'acqua e lo si decompone con l'acido ossalico. È sempre bianco e puro, in quest'ultimo caso, siccome è facile accertarsene paragonandolo all'acido lattico sublimato che si avrebbe direttamente idratato.

3013. L'acido lattico, ben preparato, è incoloro, inodoro dotato di un sapore acido mordente che prontissimamente diminuisce coll'aggiunta dell'acqua. Si discioglie per così dire in tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool ed in piccola quantità nell'etere. La sua dissoluzione nell'acqua, svaporata alla temperatura di 100° sino a che non perda più nulla, lascia un residuo molto sciropposo e deliquescente.

Puro e concentrato nel vuoto, sino a che non perda più acqua, l'acido lattico si presenta allo stato di un liquido affatto incoloro, di una consistenza di sciroppo e la cui densità alla temperatura di 20°, 5 è eguale a 1,215.

Si decompone e si trasforma in acido ossalico con l'ebollizione dell'acido nitrico concentrato.

Due goccie d'acido lattico versate in un centinaio di grammi di latte bollente, lo coagulano immantinente; ma una molto maggior quantità di questo acido non altera il latte freddo.

Gode egualmente a piccola dose della proprietà di coagular l'albumina.

In contatto col fosfato di calce di ossa, lo discioglie rapidamente, il che rende probabilissimo, come pensa il signor Berzelius, che quest'acido tenga in dissoluzione il fosfato di calce che trovasi nel latte, ec.

Bouilli con una dissoluzione di acetato di potassa, ne sviluppa dell'acido acetico.

Versato a freddo in una dissoluzione concentrata di acetato di magnesio, vi produce in capo ad alcuni istanti un precipitato bianco e granoso di lattato di questa base, e il liquore sa fortemente d'aceto; carattere importante.

Dà pure un precipitato di lattato di zinco quando lo si versa in una soluzione concentrata d'acetato di zinco. A sua volta il lattato d'argento è decomposto dall'acetato di potassa, e l'acetato d'argento si decompone in copia.

L'acido lattico non produce sturbamento nelle acque di calce, di barite e di stronziana. Di tutti i caratteri che presenta l'acido lattico, il più notevole, e che solo

basterebbe a farlo riconoscere, è il fenomeno della sua sublimazione.

Riscaldato con precauzione, l'acido sciropposo acquista una maggiore fluidità, si colora, dà gaz infiammabili, dell'aceto, un residuo di carbone, e una gran quantità di materia bianca, concreta, la quale non è altra cosa che acido lattico cristallizzato, il cui sapore è acido ed amaro ad un tempo.

Quest'acido compresso in più doppi di carta asciugarina, e sbarazzato con ciò d'una materia odorifera che l'accompagna, è solubile in fortissima proporzione nell'alcool bollente, d'onde si precipita col raffreddamento, sotto forma di tavolette romboidali di luminosa bianchezza. Si discioglie egualmente e cristallizza nell'etere secondo il signor Corriol. I suoi cristalli sono spogliati d'ogni maniera d'odore: il loro sapore è acido, ma incomparabilmente più debole di quello dell'acido lattico liquido, il che deriva senza dubbio dalla poca loro solubilità. Entrano in fusione verso 107° e il liquido proveniente dalla loro fusione non bolle che a 252°, spandendo vapori bianchi e irritanti esponendo nei quali un corpo freddo, si condensano in cristalli. Questi vapori sono infiammabili ed ardono con una fiamma d'un azzurro puro. Se l'operazione fu accuratamente condotta, non si nota residuo nel vaso in cui si fece la sublimazione dei cristalli; tutto l'acido passa senza alterazione.

Quando si fonde quest'acido in un tubo di vetro con qualche rapidità, e che si agita per turbare la cristallizzazione, non si può impedire all'acido di riprodursi in forme perfettamente nette.

Questi cristalli non si disciolgono che lentissimamente nell'acqua e non possono riprodursi col mezzo della loro dissoluzione concentrandola anche nel vuoto. Il liquido rimane limpido, si fa spesso e presenta assolutamente l'aspetto dell'acido lattico concentrato ordinario.

3014. Stando al signor Pelouze e G. Gay-Lussac, l'acido concreto sarebbe anidro e conterrebbe.

C^{12}	4519, 12	50, 50
I^{3}	50, 00	5, 60
O^{4}	400, 00	43, 90
	909, 12	100, 00

Gli stessi chimici hanno trovato che nei lattati secchi

l'acido ritiene due atomi d'acqua, e si ha in questo caso per formola $C^{12}\ I^{8}\ O^{4} + I^{2}\ O$, oppure

C^{12}	459, 12	44, 94
I^{10}	62, 50	6, 11
O^{5}	500, 00	48, 95
	1021, 62	100, 00

A tale stato è isomerico collo zuccaro di canna; tal quale esiste nelle sue combinazioni con le basi.

Finalmente l'acido sciropposo racchiude quattro atomi d'acqua e la sua formola $C^{12}\ I^{8}\ O^{4} + I^{4}\ O^{2}$ dà

C^{12}	459, 12	40, 48
I^{12}	75, 00	6, 62
O^{2}	600, 00	52, 90
	1134, 12	100, 00

Da cui nasce che l'acido sciropposo perde un atomo d'acqua unendosi alle basi, mentre l'acido sublimato, al contrario, ne prende uno per formar dei sali. Non è possibile colla disseccazione di ricondurre un lattato allo stato secco ove sarebbe formato dall'acido concreto e dalla base anidra. Questi sali ritengono due atomi di acqua che non si possono loro togliere senza decomporli. Il lattato di zinco, per esempio, che resiste meglio all'azione del calore, riscaldato sino a 245° non ha perduto più acqua di quello che ne avesse perduto a 120. Ne dà verso 250°, ma allora comincia a decomporsi e ad annerire.

Non si è avuto miglior risultato tenendolo lungo tempo nel vuoto; i lattati non hanno perduto più acqua che nella stufa.

3015. *Lattati.* I lattati neutri sono tutti solubili e molti fra loro incristallizzabili.

I lattati di potassa e di soda sono deliquescenti e solubili nell'alcool. Possono ottenersi in masse cristalline. Quello d'ammoniaca è assai deliquescente. Quelli di barite e di calce hanno l'aspetto di masse gommose non deliquescenti. Quelli d'allumina, di perossido di ferro, di dentossido di rame, sono egualmente incristallizzabili.

Ecco inoltre il carattere di alcuni di questi sali in particolare.

Lattato di calce. È un sal bianco che non esige meno di ventuna parti d'acqua per disciogliersi a 19° c. È solubilissimo nell'acqua bollente, d'onde si depone in gran parte col raffreddamento sotto forma di aghi bianchi brevissimi che partono da un centro comune. Spesso la

cristallizzazione è confusa e rassomiglia a quella del zuccaro di uva. Contiene 19, 5 centesimi d'acqua di cristallizzazione, quantità corrispondente a 6 atomi. L'alcool lo discioglie in grandissima proporzione a caldo Prova successivamente la fusione acquea e la fusione ignea, poi si decompone come gli altri sali organici.

Quando è disseccato è formato di

1 at. acido lattico	909, 12	66, 99
1 at. calce	356, 00	25, 84
2 at. acqua	112, 50	8, 17
	1377, 62	100, 00

Il lattato di calce cristallizzato, racchiude, in oltre, 10 at. d'acqua che gli si possono levare. Contiene

1 at. acido lattico	909, 12	46, 8
1 at. calce	356, 00	18, 3
12 at. acqua	675, 00	34, 9
	1940, 12	100, 0

Lattato di magnesio. La sua dissoluzione concentrata a lene calore, si rappiglia in cristalli granulati molto brillanti al sole. L'ammoniaca, versata nel lattato di magnesio disciolto, ne decompone nna parte, e forma coll'altra porzione un sale doppio cristallizzabile in prismi litofiti inalterabili all'aria. Questo sale racchiude dell'acqua di cristallizzazione; i suoi cristalli sono leggermente efflorescenti. Esige venticinque volte il suo peso d'acqua per disciogliersi a 19.° C. Si ottiene facilmente per doppia decomposizione. È formato di

1 at. acido lattico	909, 12	56, 20
1 at. magnesio	258, 35	15, 97
8 at. acqua	450, 00	27, 83
	1617, 47	100, 00

3016. *Lattato di manganese.* Cristallizza colla medesima facilità del lattato di rame. I suoi cristalli, secondo il signor Braconnot sono prismi tetraedri, due delle cui faccie sono più larghe dell'altre due; terminati da sommità diedre, ad angolo ottuso, situate sulle facce adiacenti le più strette. Questo sale è bianco o leggermente rosato e fa efflorescenza all'aria. Si compone di

1 at. acido lattico	909, 12	47, 19
1 at. protossido di mangan.	445, 00	23, 61
10 at. acqua	562, 50	29, 20
	1916, 62	100, 00

Lattato di ferro. L'acido lattico intacca vivamente la limatura di ferro; havvi sviluppamento d'idrogeno, e formazione di lattato di protossido di ferro, che si precipita sotto forma di aghi fini tetraedrici, poco solubili e bianchissimi. Questo sale, esposto al contatto dell'aria, vi si conserva per qualche tempo, senza cambiar di colore e senza soprossidarsi: ma la sua dissoluzione acquea passa rapidamente al massimo, come quella degli altri sali di ferro protossidi. Racchiude otto atomi d'acqua di cristallizzazione, e ne può perdere sei col disseccamento, il che produce una perdita di 19, 2 d'acqua per cento di sale cristallizzato.

Lattato di perossido di ferro. È bruno e deliquescente.

Lattato di zinco. È bianco, poco solubile nell'acqua fredda, molto più nella bollente; si presenta sotto forma di prismi a quattro facce che terminano in sommità obliquamente tronche. Questo sale racchiude

1 at. acido lattico	909, 12	59, 62	100
1 at. ossido di zinco	503, 23	33, 00	
2 at. acqua	112, 50	7, 38	
1 at. lattato disseccato	1524, 85	81, 90	100
6 at. acqua	337, 50	18, 10	
1 at. lattato cristalliz.	1862, 35	100, 00	

Lattato di cobalto. È roseo, in grani cristallini, poco solubili nell'acqua. Contiene otto atomi d'acqua, e può perderne sei colla disseccazione, ciò che forma una perdita di 18, 6 d'acqua per 100 di sale cristallizzato. Perdendoli il suo colore s'infosca, e diventa bellissimo.

Lattato di niccolo. È più solubile del precedente e di color verde di mela; cristallizza, ma tanto confusamente da non potersi discernere le forme sotto cui si rappiglia.

3017. *Lattato di rame.* È un bellissimo sale azzurro, facilissimamente cristallizzabile sotto forma di prismi a quattro facce, efflorescente, e contiene tre atomi d'acqua di cristallizzazione. L'alcool non lo discioglie. Posto l'acido lattico in contatto col protossido di rame si forma del lattato di deutossido e di rame metallico che si precipita. Contiene.

1 at. acido lattico	909, 12	59, 9	100, 0
1 at. ossido di rame	495, 69	32, 6	
2 at. acqua	112, 50	7, 5	

Lattato disseccato	1517, 31	87, 1	100, 0
4 at. acqua	225, 00	12, 9	
	1742, 31		

Lattato di piombo. Il lattato neutro di piombo cristallizza, quando la sua dissoluzione è condotta allo stato di sciroppo, in granellini brillanti e inalterabili all'aria. È solubile nell'alcool, e la sua dissoluzione alcoolica lascia depositare per l'addizione dell'ammoniaca, o per effetto della digestione coll'ossido di piombo, un sale poco solubile e basico.

Questo sottosale è insolubile nell'alcool, alquanto solubile nell'acqua fredda, e molto più nella bollente, che l'abbandona in gran parte, pel raffreddamento, sotto forma di polvere di un giallo chiaro. Brucia come l'esca, possiede un sapore astringente, reagisce alla maniera degli alcali sui colori vegetali, e la sua dissoluzione si turba coll'acido carbonico dell'aria.

Lattato di cromo. È incristallizzabile.

3018. *Lattati di mercurio.* Quello di protossido è deliquescente. L'alcool lo discioglie e non tarda a decomporlo, pigliando un odore d'etere e formando un precipitato di carbonato.

Il lattato di perossido è rosso, deliquescente e puossi ottenerlo allo stato di polvere cristallina, ma più difficilmente a motivo della sua estrema solubilità.

3019. *Lattato d'argento.* Questo sale quando è impuro si dissecca in massa trasparente e molle, che diventa d'un giallo verde e depone una polvere bruna se ridisciolto nell'acqua. Ma se è puro cristallizza in aghi finissimi, lunghissimi e bianchissimi. È molto solubile nell'acqua ed alterabile dalla luce.

3020. *Lattato d'ammoniaca.* È un sale assolutamente incristallizzabile.

Conservato un mese nel vuoto secco s'è mantenuto sotto forma di densissimo sciroppo.

Acido benzoico.

Schéele. Opuscoli, t. II, p. 23.

Tromsdorff. Ann. di chimica, t. XI, p. 314.

Fourcroy e Vauquelin. Ann. di chim. t. XXXI, p. 48.

Lecanu e Serbat. Gior. di farmacia, t. IX, p. 89.

Robiquet e Boutron-Charlard. Ann. di chimica e fisica, t. XLIV, p. 352.

Vohler e Liebig. Ann. di chim. e di fisica. tom. LI. pag. 273.

MITSCHERLICH, Annali di chim. e di Fis. t. LV. p. 41.
PELIGOT. Ann. di chim. e di fisica, t. LVI, p. 60.

3021. La storia dell'acido benzoico, meritava appena, son pochi anni, l'attenzione dei chimici: ma non può dirsi ora lo stesso. Uscito ad un tratto dalla sua oscurità, quest'acido è divenuto argomento a dottissime ricerche, ed ha somministrate regole che più tardi saranno senza alcun dubbio generalizzate. Ove si aggiunga che l'acido benzoico si produce in un gran numero di reazioni, e che già si trova formato in molte sostanze organiche, sarà facile comprenderne l'importanza.

L'acido benzoico pare esistere già bello e formato, non solo nel belgivino dal quale trae il suo nome, e serve ordinariamente a prepararlo, ma ancora in altri balsami propriamente detti.

Si ammette la sua esistenza, ma a torto forse, nella vainiglia, nei fiori di meliloto, nella fava tonca e nel castorio. Egli è però certissimo che può formarsi coll'aiuto di parecchi composti organici.

Basta sottoporre all'azion del calore l'acido particolare che il signor Liebig ha conosciuto nella urina dei mammiferi erbivori, e che ha chiamato acido ippurico, perchè si sublimi dell' acido benzoico e del benzoato d' ammoniaca. L'acido ippurico può ancora produrre dell'acido benzoico sotto l'influenza degli acidi e degli alcali.

Si ottiene dell'acido benzoico, decomponendo l'amigdalina con l'acido nitrico. Gli acidi possenti formano dell'acido benzoico e dei sali ammoniacali, e gli alcali danno dei benzoati e dell'ammoniaca operando sul benzamido.

Finalmente, e ciò vuol notarsi, l'essenza di amandole amare può trasformasi in acido benzoico per la sola azione dell'ossigeno o dell'aria o per effetto d'una causa ossidante qualunque. L' azione ha effetto alla temperatura ordinaria e diventa più rapida alla luce solare diretta. La conversione è completa, e immediatamente procura dell'acido benzoico idratato che precisamente contiene la quantità d'acqua ritenuta se vien sublimato. La presenza d'una base aumenta la tendenza della sostanza a cangiarsi in acido benzoico e quando la si riscalda con un alcali idratato, fuor del contatto dell'aria, l'acqua di questo idrato è decomposta e cede il suo ossigeno, mentre si sviluppa dell'idrogeno puro.

La spiegazione di questi fatti esigendo che si conosca la composizione dell'essenza d'amandole amare e di quella dell'acido benzoico, ne parleremo altrove.

3022. L'acido benzoico ha dato all' analisi i seguenti risultamenti

28 at. carbonio	1071, 28	74, 7
10 at. idrogeno	62, 50	4. 3
3 at. ossigeno	300, 00	21, 0
1 at. acido secco	1433, 78	100, 0
28 at. carbonio	1071, 28	69, 25
12 at. idrogeno	75, 00	4, 86
4 at. ossigeno	400, 00	25, 89
1 at. acido subl.	1546, 28	100, 00

L'acido benzoico puro è inodoro e incoloro, di sapor acidulo e caldo, tutto particolare. Si fonde a 120° e bolle a 245°. Si vaporizza di leggieri in una corrente d'aria, esposto che sia ad un fuoco lene. Emette dei vapori anche alla temperatura ordinaria. Sublimato, forma lunghi aghi primastici rasati.

La densità del suo vapore è uguale a 4, 27 circa, secondo le mie esperienze e quelle del signor Mitscherlich. Il calcolo lo darebbe uguale a 4, 2602 supponendolo formato di

7 vol. vapor carbonico	2, 9512
3 vol. idrogene	0, 2064
1 vol. ossigene	1, 1026
	4, 2602

L'acqua ne discioglie 1/12 del suo peso a 100° e 1/200 soltanto alla ordinaria temperatura. La sua dissoluzione concentrata a caldo, depone cristalli litofiti raffreddaudosi. È molto più solubile nell'alcool. L'essenza di trementina lo discioglie a freddo e soprattutto a caldo; la dissoluzione saturata a 100° si rappiglla in massa passando da questa temperatura a 10°. Si discioglie senza alterarsi nell'acido nitrico e nell'acido solforico: il cloro non lo intacca.

3023. Si può ottener l'acido benzoico esponendo del belgivino rotto ad un fuoco mitissimo in una terrina sormontata da un lungo cono di cartone forato al vertice. La base del cono può rimaner libera, ma suolsi, ed a ragione, unirla con fascie di carta incollata agli orli della terrina. L'acido benzoico si volatilizza e si condensa in aghi estremamente leggieri sulle pareti del cono. Di quando in quando bisogna togliere il cono e far cadere i cristalli, e soprattutto regolar bene il fuoco.

L'operazione è terminata quando più non si sviluppano vapori bianchi. Ottenuto per lal modo l'acido benzoico spande un odor fortissimo aggradevole e simigliante a quello del belgivino. Questo odore è dovuto ad una sostanza oleosa e volatile che gli comunica in pari tempo un sapor acre tanto copioso quanto il fuoco è meno bene condotto. I vapori di quest'olio si spandon nell'aria quando si prepara l'acido benzoico colla sublimazione; irritano il petto ed eccitano la tosse. La presenza di quest'olio non dee trascurarsi nell'acido benzoico adoperato in medicina.

Per sbarazzar l'acido benzoico dalle impurità da cui è bruttato, lo si fa bollire con acido nitrico concentrato, od anche lo si mette nell'acqua, attraverso la quale si fa passare una corrente di cloro. Lo si sublima poi ad un lenissimo calore in un matraccio di vetro.

Il processo meno dispendioso per estrar l'acido benzoico dal belgivino pare il seguente. Si fa bollire il balsamo polverizzato con acqua e calce, si forma un benzoato di calce che si discioglie; ed una combinazione insolubile di resina e calce. Si filtra il liquore, e si precipita l'acido benzoico coll'acido idroclorico.

Per estrarre dal belgivino la maggior quantità possibile d'acetato benzoico, Stoltze propose il metodo seguente. Si fa disciogliere una parte di belgivino ridotto in polvere in 3 parti d'alcool; si neutralizza esattamente la dissoluzione con del carbonato di soda, disciolto in un misto di otto parti d'acqua e 3 parti di alcool: vi si aggiungono ancora due parti d'acqua e si ritira l'alcool con la distillazione. Il liquore acqueo che rimane è decantato e lascia la resina: si toglie il resto con una lavatura all'acqua pura e si precipita il liquore coll'acido solforico. Si cavano per tal modo 18 p. d'acido benzoico da 100 p. di belgivino. La distillazione ne dà 13 p. 0/0 circa.

3024. Si prepara l'acido benzoico per via delle urine dei mammiferi erbivori, come buoi, cavalli, elefanti ec. evaporandole, precipitando l'acido ippurico coll'acido idroclorico, e decomponendo questo prodotto riscaldato coll'acido solforico.

L'acido benzoico preparato colle urine conserva ostinatamente un odore che ricorda la sua origine, come quello estratto dal belgivino conserva l'odor d'un tal balsamo. Si può anche purificarlo col cloro o l'acido nitrico, od anche velare il suo odore spiacevole, distillandolo con del belgivino polverizzato: 1/20 di belgivino basta a tal uopo.

Siccome l'essenza di amandole amare si trasforma in acido benzoico al contatto dell'aria, si può in certi casi mettere a profitto una tal proprietà, per procacciarsi facilmente dell'acido benzoico ben puro.

L'acido benzoico è talvolta, ma raramente, adoperato in medicina come stimolante. Allo stato di benzoato solubile può al pari dell'acido succinico giovare a separare il manganese dal ferro. Potrebbe essere anche adoperato a separare il perossido di ferro dal protossido, nella stessa maniera.

3025. *Benzoati.* Nei benzoati neutri l'ossigeno della base è il terzo di quello dell'acido. L'acido benzoico può formar dei sali con eccesso d'acido al par dei sali tribasici e sesquibasici.

Nei benzoati l'affinità che unisce l'acido alla base è generalmente assai debole. Spesso basta disseccarli perchè una parte del loro acido si volatilizzi. Sottoposti all'azione del calore, e soprattutto di un rapido calore, i benzoati, e quelli segnatamente della prima sezione, si fondono e danno origine a prodotti curiosissimi che studieremo più oltre, e che offrono una perfetta analogia con quelli dati dagli acetati. I benzoati hanno ordinariamente un aspetto grasso.

I benzoati disciolti danno cogli acidi un precipitato d'acido benzoico, coi sali di perossido di ferro formano un precipitato d'un rosso di mattone.

3026. *Benzoato di potassa.* Questo sale è deliquescente e solubile nell'acqua e nell'alcool. Il suo sapore è acre e salato.

Benzoato di soda. Forma cristalli litofiti, efflorescenti, solubilissimi nell'acqua e pochissimo solubili nell'alcool anche bollente. Il suo sapore è dolciastro e piccante.

Benzoato di calce. Lo si può ottenere facendo digerire del belgivino polverizzato con della creta ridotta in polvere finissima. È solubile nell'acqua e cristallizza in aghi brillanti. Questo sale sfiora nell'aria secca e possiede un sapor acre e dolciastro.

3027. *Benzoato di manganese.* Cristallizza in prismi sottili ed incolori, inalterabili all'acqua. Si discioglie in venti volte il suo peso di acqua fredda, e in una quantità d'acqua bollente molto minore. È pur solubile nell'alcool.

Benzoati di ferro. Il benzoato di protossido di ferro forma cristalli efflorescenti, solubili nell'alcool e nell'acqua.

Il benzoato di perossido di ferro è insolubile nell'acqua.

Si precipita nello stato di polvere di un giallo rossastro, molto più voluminoso dell'ossido di ferro che l'ammoniaca precipitò dal liquore. — L'insolubilità di questo benzoato permette di separare, col mezzo di un benzoato solubile ben neutro, il perossido di ferro contenuto in un liquore, da un gran numero d'ossidi, come sarebbero gli ossidi di manganese, di niccolo, di zinco, ed anche il protossido di ferro. A detta di Hisinger che ha insegnato questo metodo di separazione, il benzoato di perossido di ferro è decomposto dall'acqua bollente, in un sotto sale insolubile e freddo. Se si vuole diminuire il volume del precipitato, basterà versarvi dell' ammoniaca allungata, che gli toglierà la maggior parte del suo acido, rendendone il colore più cupo.

Il benzoato acido di perossido ferro è solubile e cristallizza coll' evaporazione.

Benzoato di stagno. È un sale assai poco solubile nell' acqua.

Benzoato di zinco. Forma degli aghi efflorescenti, solubili nell' acqua e nell'alcool.

Benzoato di niccolo. Questo sale dà cristalli lamellosi, di un verde pallido, efflorescenti, molto solubili nell'acqua e nell' alcool.

3028. *Benzoato d'antimonio.* Il benzoato d' antimonio forma dei cristalli bianchi, lamellosi, inalterabili all' aria, solubili nell'acqua, e nell'alcool.

Benzoato di rame. Questo sale dà cristalli di un verde cupo, pochissimo solubili nell' acqua, e insolubili nell'alcool.

Benzoato di piombo. Questo sale forma cristalli lamellosi, inalterabili all'aria, leggermente solubili nell'acqua, e moltissimo nell'alcool. Sottoposti all'azione del calore, perdono la metà della loro acqua, e ritengono tenacemente l'altra metà. Questo sale entra poi in fusione e si decompone a una temperatura più alta.

Il benzoato di piombo cristallizzato contiene :

1 at. acido benzoico	1433, 78	46, 95
1 at. ossido di piombo	1394, 60	45, 67
4 at. acqua	225, 00	7, 38
	3053, 38	100, 00

Trattato coll'ammoniaca lascia un sale tribasico.

3029. *Benzoato d'argento.* Il benzoato d'argento precipitato per doppia decomposizione, prende un aspetto cristallino, sciolto nell'acqua calda. Potrebbe anche di-

sciogliersi, se fosse in quantità sufficiente. Forma fogliuole allungate e brillanti che non contengono acqua. Al fuoco fonde gonfiandosi, si decompone e lascia dell'argento puro; è formato di

1. at. acido benzoico	1433, 78	49, 70
1. at. ossido d'argento	1450, 60	50, 30
	2884, 38	100, 00

Benzone.

3030. Distillando del benzoato di calce, si produce, quasi a rosso, un olio bruno pesante, che distilla e rimane del carbonato di calce per residuo. Quest'acido racchiude ad un tempo del benzone, del bicarbonato di idrogeno e della naftalina.

Per sbarazzarsi del bicarburo d'idrogeno si sottomette per alcun tempo il prodotto al calore di bagno-maria. Il bicarburo che bolle a 86°, si sviluppa. Quando non si separa più, si continua la distillazione a fuoco nudo, e si ottiene tosto dell'acqua, poi un olio meno carico del prodotto greggio, ma come lui pesante e che bolle verso i 250° almeno. È un miscuglio di benzone e di naftalina. Si può estrarre quest'ultima sostanza in una maniera completa, ma se ne separa almeno la maggior parte con un freddo di 20° al disotto di zero, prolungato per alcun tempo. La naftalina cristallizza, e il benzone che rimane liquido si separa agevolmente coll'aiuto d'una spatoletta.

Il benzone è un olio un po' denso, incoloro quando è puro, ma ordinariamente giallastro; il suo odore, comechè empireumatico, non ha nulla di disaggradevole. È più leggiero dell'acqua, bolle al disopra dei 250°, e distilla ad una temperatura più alta dell'acido benzoico.

Resiste alla azione dell'acido nitrico e della potassa: ma l'acido solforico lo colora in bruno anche a freddo, e compiutamente lo decompone. Il cloro anche alla luce diffusa dà con esso dell'acido idroclorico e un prodotto cristallizzato.

Il benzone contiene.

C^{26}	—	994, 7	86, 5
H^{10}	—	62, 4	5, 4
O	—	100, 0	8, 1
		1157, 2	100, 0

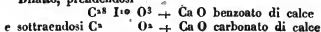
È facile vedere che la reazione la quale converte il

benzoato di calce in benzone, è precisamente pari a quella che cangia l'acetato di calce in acetone.

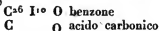
Difatto, prendendosi

$$C^{28}\ I^{10}\ O^{3} + Ca\ O \text{ benzoato di calce}$$

e sottraendosi $C^{2}\quad O^{2} + Ca\ O$ carbonato di calce

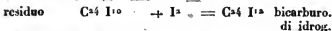
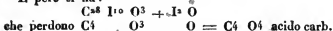
residua $C^{26}\ I^{10}\ O$ . . . benzone

Quanto alla naftalina che accompagna il benzone, è facile spicgarne la produzione.

Supponiamo, a cagion d'esempio, che il benzone sottoposto alla azione della calce perda il resto del suo ossigeno, servendo questo ancora a formare dell'acido carbonico, si avrà,

$$C^{26}\ I^{10}\ O \text{ benzone}$$
$$C \quad O \text{ acido carbonico}$$
$$C^{25}\ I^{10} \text{ naftalina.}$$

La produzione del bicarburo d'idrogeno non è meno facile a spiegarsi. Siccome il benzoato di calce contiene dell'acqua, bisogna che quest'acqua intervenga nella reazione.

E però si ha:

$$C^{28}\ I^{10}\ O^{3} + I^{2}\ O$$

che perdono $C^{4}\quad O^{3}\quad O = C^{4}\ O^{4}$ acido carb.

residuo $C^{24}\ I^{10} + I^{2} = C^{24}\ I^{12}$ bicarburo. di idrog.

I quali fatti furono tutti studiati dal sig. Peligot. Dal canto suo nello stesso tempo il signor Mitscherlich ha veduto che distillando l'acido benzoico con tre o quattro volte il suo peso di calce spenta, si ottiene del bicarbonuro d'idrogeno puro, il che non esige altra spiegazione, dopo quanto abbiam detto.

Benzoilo.

3031. I signori Vöhler e Liebig hanno dato il nome di benzoilo ad un radicale ipotetico, che paragono all'ossido di carbonio al quale si rassomiglia per le sue reazioni principali: sarebbe formato di

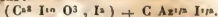
$$C^{28}\ I^{10}\ O^{2}$$

Quantunque l'esistenza d'un tal radicale non sia stata provata, è certo che i fatti seguenti divengono sì facili ad esporsi che adotteremo compiutamente questo linguaggio.

Il benzoilo puro non è conosciuto. Il suo idruro esiste

nella essenza di amandole amare o nell'olio di lauro ceraso, combinato con dell'acido idrocianico, che almeno vi si presenta in quantità costanti. Bisogna prima di tutto procacciarsi questo idruro che serve di base a tutte le preparazioni benzoiliche.

3032. *Idruro di benzoilo.* L'essenza di lauro ceraso e quella di mandorle amare hanno per formola di loro composizione:

$$(C^{28}\ I^{10}\ O^{3}\ ,\ I^{2}) + C\ Az^{1/2}\ I^{1/2}.$$

L'ultimo termine di questa formola rappresenta dell'acido idrocianico che bisogna estrarre. Si opera ordinariamente sull'olio di mandorle amare.

Si mischia quest'olio con dell'idrato di potassa ed una dissoluzione di cloruro di ferro; dopo d'avere fortemente agitato il mescuglio si sottomette alla distillazione. Tutto l'olio passa con dell'acqua, ma intieramente sbarazzato d'acido idrocianico. Si separa dall'acqua mediante un tubo e si rettifica di nuovo su della calce spenta e recentemente riscaldata a rosso.

L'olio privato d'acqua e d'acido idrocianico o benzoico che si ottiene in tal modo è perfettamente senza colore e limpido. È l'idruro di benzoilo. Rifrange fortemente la luce. Il suo odore differisce poco da quello che possiede l'olio primitivo; il suo sapore è caustico ed aromatico. La sua densità è di 1,043. Il suo punto di ebollizione è al di sopra di 200°. S'infiamma facilmente e brucia con una fiamma bianca e fuliginosa.

Non si decompone, passando a traverso di un tubo di vetro arrossato a fuoco. All'aria come anche nell'ossigeno umido o secco, si converte completamente in acido benzoico cristallizzato. Sotto l'influenza della luce solare, questa conversione è più rapida, e principia a capo di alcuni istanti. All'aria, e sotto l'influenza dell'acqua e della potassa, si ottiene il benzoato di questa base. Se si fa questa esperienza sul mercurio, si vede dall'ascensione del metallo, che v'ha assorbimento d'ossigeno.

Non è alterato dagli alcali anidri; ma gli idrati di questi alcali si comportano affatto diversamente. Riscaldato fuori del contatto dell'aria coll'idrato di potassa, si forma del benzoato di potassa, e si sviluppa dell'idrogeno puro.

Se si mette questo idruro in contatto con una dissoluzione alcoolica d'idrato di potassa, o nell'alcool assoluto, saturato di gaz ammoniaco, si discioglie tosto, e si produce, quand'abbiasi cura di evitare l'accesso del-

l'aria, un benzoato che si precipita in foglie cristalline, appena vi si aggiunga la potassa. Versando dell'acqua sul tutto, il sale è disciolto, e si separa un corpo oleaginoso che non fu ancora studiato.

L'idruro di benzoilo si discioglie senza alterazione negli acidi nitrico e solforico concentrati. Riscaldando l'ultima di queste dissoluzioni, diventa color rosso porpora, più nero, e lascia sviluppare dell'acido solforoso. Il cloro e il bromio, operando su questo corpo, danno nuovi composti.

Questo idruro contiene:

C^{28}	—	1071, 28	79, 57
H^{12}	—	75, 00	5, 56
O^{2}	—	200, 00	14, 87
		1346, 28	100, 00

3033. *Cloruro di benzoilo.* Facendo passare del cloro secco attraverso l'idruro di benzoilo, il liquido si scalda fortemente, nasce assorbimento di gaz e sviluppo d'acido idroclorico. Dacchè la formazione d'acido idroclorico si rallenta, il liquido si colora in giallo a cagione del cloro che rimane in dissoluzione, ma per una semplice ebollizione sparisce il gaz in eccesso. Quantunque si faccia bollire il liquido, e la corrente di gaz vi passi ancora, v'ha un tempo però in cui più non si nota sviluppo di acido idroclorico: il cloruro di benzoilo rimane allora puro nel vaso.

Questo cloruro è un liquido limpido come l'acqua; la sua densità è di 1,196. Ha un odor particolare estremamente penetrante, che affetta fortemente gli occhi e si rassomiglia a quello di ravano. Il suo punto d'ebollizione è elevatissimo. È infiammabile ed arde con una fiamma fuliginosa, screziata di verde.

Cade da prima in fondo all'acqua senza disciogliersi. Dopo un lunghissimo spazio di tempo, o coll'aiuto della ebollizione, si decompone tuttavia intieramente dando dell'acido benzoico cristallizzato e dell'acido idroclorico. Prova la stessa decomposizione, quando lo si abbandona lungo tempo all'aria umida. Si vedrà facilmente che se si fa passare del cloro gazoso in un mescuglio di idruro di benzoilo e d'acqua, l'olio sparisce e lascia una massa cristallina di acido benzoico.

Si può distillare il cloruro di benzoico su del barite o della calce anidra senza alterarla.

Riscaldato con dell'acqua e con un alcali, questo cloruro

dà istantaneamente un cloruro metallico e del benzoato di potassa.

Il cloruro di benzoilo contiene:

28 at. di carbonio	1070, 18	60, 02
1 at. idrogeno	62, 50	3, 51
2 at. ossigeno	200, 00	11, 55
2 at. cloro	442, 64	24, 92
	1775, 32	100, 00

Il cloruro di benzoilo sotto l'influenza del calore discioglie il fosforo e il solfo; col raffreddamento questi corpi non si separano in cristalli.

Si mescola in tutte le proporzioni col solfuro di carbonio senza reazione. Posto in contatto col cloruro di fosforo solido, si scalda fortemente, produce del cloruro di fosforo liquido ed un corpo oleoso d'un odor penetrante che non fu esaminato.

Il cloruro di benzoilo si mescola in tutte le proporzioni coll'alcool. Il mescuglio si riscalda poco a poco. In capo ad alcuni minuti il calore aumenta al punto che il liquido entra in ebollizione e sviluppa densi vapori di acido idroclorico. Terminata la reazione, se vi si aggiunge dell'acqua, si separa dell'etere benzoico, la cui produzione si spiega facilissimamente.

Se si tratta il cloruro di benzoico con un bromuro, un ioduro, un sulfuro, od un cianuro, v'ha uno scambio d'elementi: da un lato si forma un cloruro di metallo e dall'altro una combinazione di benzoilo col bromo, l'iodo, il solfo o il cianogeno: è proporzionale al cloruro di benzoilo.

3034. *Bromuro di benzoilo.* Questa combinazione si produce immediatamente, mischiando l'idruro di benzoilo con del bromo. Il mescuglio si riscalda e sviluppa densi vapori d'acido idrobromico. Riscaldando si giunge a cacciarlo al par del bromo che è in eccesso.

Questo bromuro forma una massa molle, semiliquida alla ordinaria temperatura, piena di larghe foglie cristallizzate e di color brunastro. Fonde a un lene calore in un liquido giallo-bruno. Possede un odore analogo a quello di cloruro, ma molto più debole e un po' aromatico. All'aria fuma alquanto, ma i vapori divengono intensissimi se si riscalda. È infiammabile ed arde con una fiamma chiara e fuliginosa.

L'acqua lo decompone, ma lentissimamente. Riscaldato sotto questo liquido, conserva l'aspetto d'un olio bru-

nastro, e solo dopo una lunga ebollizione si decompone in acido idrobromico ed in acido benzoico.

Si discioglie facilmente nell'alcool e nell'etere senza decomporvisi. Lo si separa per evaporazione sotto forma d'una massa cristallina.

Questo bromuro deve contenere

C^{28} —	1071, 28	46, 34
I^{10} —	62, 50	2, 70
O^{2} —	200, 00	8, 65
Br^{2} —	978, 80	42, 31
	2312, 08	100, 00

3035. *Ioduro di benzoilo.* Non pare si possa ottenerlo coll'azione dell'iodio sull'idruro di benzoilo: ma lo si ottiene facilmente riscaldando dell'ioduro di potassa con del cloruro del benzoilo. Distilla sotto forma di un liquido bruno, che raffreddandosi si rappiglia in una massa cristallina e dello stesso colore. Tiene dell'iodio in dissoluzione. Allo stato di purezza è incoloro, cristallizza in tavolette, è di facile fusione; ma ogni volta si decompone sviluppando un po' d'iodio. Per l'odore, per la sua azione sull'acqua e sull'alcool, per la combustibilità non differisce dal precedente composto.

Questo ioduro deve contenere

C^{28} —	1071, 28	36, 77
I^{10} —	62, 50	2, 14
O^{2} —	200, 00	6, 86
Io^{2} —	1579, 50	54, 23
	2913, 28	100, 00

3036. *Solfuro di benzoilo.* Lo si ottiene distillando il cloruro di benzoilo con del sulfuro di piombo ben polverizzato. Si presenta sotto forma d'un olio, che si rappiglia in una massa, molle, gialla e cristallina. Possiede un odore spiacevole, simigliante a quello di solfo. Non par decomporsi bollendo coll'acqua, e solo lentissimamente finisce col dar del benzoato di potassa e del solfuro di potassio, quando si tratta con una dissoluzione bollente di potassa caustica. È infiammabile, abbrucia con fiamma chiara, fuliginosa e con formazione d'acido solforoso: l'alcool non lo decompone.

Questo solfuro deve contenere

C^{28} —	1071, 28	69, 77
I^{10} —	62, 50	4, 06
O^{2} —	200, 00	13, 03
S —	201, 16	13, 14
	1534, 94	100, 00

3037. *Cianuro di benzoilo.* L' idruro di benzoilo può disciogliersi in una certa quantità di cianogeno e prenderne l' odore, ma non si forma cianuro, che solo si ottiene distillando il cloruro di benzoilo sul cianuro di mercurio. Si volatilizza sotto forma d'un olio d'un giallo aureo, e rimane nel vaso distillatorio del cloruro di mercurio.

Il cianuro di benzoilo allo stato di purezza e rettificato è un liquido incoloro, ma riprende tostamente il color giallo. Il suo odore forte e penetrante provoca la lagrimazione; ha una lontana analogia con quello dell'olio di cannella. Il suo sapore è mordente dolciastro, e lascia un gusto come quello dell' acido idrocianico.

È più pesante dell'acqua, si precipita in fondo a questo liquido come un olio e vi si cangia prontamente in acido benzoico ed acido idrocianico. Se si lascia una gocciola allungata e sostenuta alla superficie dell'acqua, la si trova il dì dopo cangiata in cristalli radiati d' acido benzoico. Facendolo bollire con l'acqua si cangia facilissimamente in acido benzoico ed in acido idrocianico. È infiammabile, arde con fiamma bianca e fuliginosissima. Deve contenere:

C^{32} —	1224, 32	73, 05
I^{12} —	75, 00	4, 47
O^{2} —	200, 00	11, 93
Az^{2} —	177, 02	10, 55
	1676, 34	100, 00

Benzamido.

3038. Facendo passar sul cloruro del benzoilo puro, del gaz ammoniaco secco, si produce una grande elevazione di temperatura, il gaz si assorbe ed il liquido si cambia in una massa bianca e solida, formata da un mescuglio di sale ammoniaco e d' un nuovo corpo al quale i signori Wöhler e Liebig han dato il nome di benzamido a cagione della sua grande analogia con l'ossamido.

Si giunge con difficoltà a saturar compiutamente il cloruro di gaz ammoniaco, perchè la massa solida che si produce al principio dell' azione non tarda a guarentire il resto del liquido dal contatto dell'ammoniaco. Bisogna dunque ritirar parecchie volte la massa dal vaso e spremerla per sottomettere di nuovo all' azione del gaz la porzione che non ne fu intaccata.

Per isolar il benzamido, si lava prima coll'acqua fredda la massa bianca ottenuta: poi si discioglie nell' acqua calda il benzamido che resta e si lascia cristallizzare.

Se si trascura di disseccare perfettamente il gaz ammoniaco coll' idrato di potassa, il gaz umido e il cloruro di benzoilo formano una quantità corrispondente di benzoato d'ammoniaca, e si perde del benzamido in proporzione.

Quando il cloruro non è saturato di gaz ammoniaco, il benzamido che s' era formato si decompone nell'acqua calda in tutto o in parte, secondo la proporzione di cloruro di benzoilo rimasta libera, e la quantità d' acido idroclorico e benzoico che ne risultano.

Finalmente quando il cloruro di benzoilo, che si è adoperato, conserva un po' di cloro in dissoluzione, l'ammoniaco forma un corpo oleoso d' un odore aromatico, analogo a quello dell' olio di mandorle. Il benzamido che si ottiene prima di sciogliersi nell'acqua calda si fonde come un olio e si stacca dalla dissoluzione in gocce oleose che in capo a qualche tempo si solidificano.

Il benzamido puro, cristallizzando, è cagione di un fenomeno singolare; se si fa ad un tratto raffreddare la dissoluzione bollente, questa deponesi in cristalli brillanti come il clorato di potassa. Se in quella vece la dissoluzione concentrata lentamente si raffredda, il liquido si rappiglia in una massa bianca formata di cristalli ed aghi setosi simiglianti a quelli della cafeina. Uno o parecchi giorni dopo, e ben talora anche a capo di alcune ore, veggonsi vaneggiare nella massa alcune cavità con uno o più cristalli ben determinati, formati a spese dei cristalli setosi. La quale trasformazione tosto si estende a tutta la massa.

Il benzamido cristallizza in un prisma retto romboidale cogli angoli acuti longitudinalmente tronchi. I cristalli hanno uno splendor di madreperla, sono trasparenti e nuotano sull'acqua come se fossero untuosi.

A 115° il benzamido fonde in un liquido limpido che raffreddandosi si rappiglia in una massa cristallina con grossolane sfogliature. Riscaldato fortemente entra in

ebollizione e distilla senz' alterarsi. Il suo vapore sa un po' d'olio di mandorle. Facilmente s' infiamma ed arde con una fiamma fuliginosa.

Il benzamido cristallizzato è quasi insolubile nell'acqua fredda. Si discioglie invece facilissimamente nell' alcool. Anche l'etere bollente lo discioglie, e si può ottenerlo in cristalli regolari.

Il benzamido posto in contatto alla ordinaria temperatura con della potassa caustica non dà la menoma traccia d'ammoniaca. In dissoluzione, alla ordinaria temperatura, non dà precipitato nè coi sali di ferro nè con alcun sale metallico. Ma facendolo bollire con una dissoluzione di potassa caustica si produce un forte sviluppo d' ammoniaca e di benzoato di potassa.

Il benzamido disciolto in un acido potente e bollente, sparisce e produce molto acido benzoico ed un sale d'ammoniaca. Adoperando l' acido concentrato, l' acido benzoico formato si sublima.

Colla semplice ebollizione nell' acqua questa decomposizione del benzamido in acido benzoico ed in ammoniaca, non ha luogo.

Il benzamido contiene

28 at. carbonio	1070, 11	69, 73
14 at. idrogeno	87, 36	5, 69
2 at. azoto	177, 03	11, 53
2 at. ossigeno	200, 00	13, 05
	1534, 50	100, 00

Il benzamido può dunque rappresentarsi con $C^{28}\ I^{10}\ O^{2} + Az^{2}\ I^{4}$ che decomponendo $I^{2}\ O$ possono dare dell'acido benzoico $C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$ e dell'ammoniaca $Az^{2}\ I^{6}$ appunto come l' ossamido.

Riscaldandosi il benzamido con un eccesso di barite caustico entra come in fusione. Il barite sembra cangiarsi in idrato; si sviluppa dell'ammoniaca e in pari tempo si distilla un prodotto oleoso, incoloro, più leggiero dell' acqua e che non si discioglie. Possiede un odor aromatico e dolce, analogo, a quello del cloruro di carbonio, e si distingue per un sapor dolce quasi zuccheroso, che gli è particolare. Quest' olio arde con una fiamma chiara, nè gli alcali caustici nè gli acidi concentrati l' alterano. Si può anche fondere il potassio ad un lene calore.

La sostanza medesima si sviluppa in una quantità considerevole, e senza essere accompagnata d' ammoniaca, quando si fonde il benzamido con del potassio: questo par cangiarsi affatto in cianuro di potassio.

Fatto riscaldar del benzamido in vapore, in un tubo stretto e portato a rosso, si decompone in piccola quantità e senza che depositi alcuna traccia di carbone. La maggior parte passa senza decomposizione, e mista d'una certa quantità dell'olio dolce di cui abbiamo parlato.

Benzoino.

3039. Questo corpo, già notato da Stange, era indicato nelle opere di chimica, sotto il nome di canforide, o di canfora d'olio di mandorle amare.

Si forma in certe circostanze nell'olio di mandorle: lo si ottiene rettificando l'olio con della potassa caustica: rimane alla superficie della potassa. L'olio di mandorle posto in contatto con della potassa caustica in dissoluzione concentrata, difeso dall'aria, si trova in capo ad alcune settimane, cangiato in una massa di benzoino. Si può ancora prepararlo disciogliendo l'olio di mandorle nell'acqua sino alla saturazione, e mischiando alla dissoluzione un po' di potassa caustica. In capo ad alcuni giorni, il benzoino comincia a deporsi in aghi cristallini, sottili.

In tali diversi casi, si ottiene il benzoino più o meno colorato in giallo. Disciogliendolo nell'etere bollente, e trattandolo con carbone animale, poi facendolo cristallizzare a parecchie riprese, si può ottenerlo perfettamente puro ed incoloro.

Il benzoino dà cristalli trasparenti, brillantissimi, e di forma prismatica. È insipido ed inodoro, fonde a 120° in un liquido incoloro che si rappiglia di nuovo in una massa di cristalli radiati. Riscaldando più fortemente bolle e distilla; s'infiamma facilmente ed arde con una fiamma chiara e fuliginosa.

È insolubile nell'acqua fredda, ove si discioglie in piccola quantità a caldo e se ne separa in aghetti cristallini. L'alcool si rappiglia più a caldo che a freddo.

Non è intaccato nè dall'acido nitrico, nè dalla dissoluzione bollente d'idrato di potassa. L'acido solforico, invece, dà una dissoluzione di color violetto che non tarda a imbrunirsi, e che prende, riscaldato, un color verde carico; ma allora si sviluppa dell'acido solforoso e la massa diventa subito nera.

Le proprietà di questo corpo presentano dunque poco

interesse. Ma la sua composizione lo rende notevolissimo. Racchiude:

C^{28}	—	1071, 28	79, 079
I^{12}	—	75, 00	5, 688
O^{2}	—	200, 00	15, 233
		1346, 28	100, 000

Da cui si vede ch' egli è isomerico con l'idruro di benzoilo.

Quando si bagna questa sostanza con del bromo, si riscalda sino alla ebollizione e si sviluppa molto acido idrobromico. Dopo averlo espulso col calore, al pari dell'eccesso di bromo, si trova il benzoino cangiato in un liquido bruno, spesso, che ha l'odor di bromuro di benzoilo, ma che non si solidifica al pari di lui. L'acqua bollente, se pur lo decompone, pare farlo solo con un'estrema lentezza. La dissoluzione di potassa caustica l'intacca, è vero, ma difficilmente. Aggiungendo dell'acido idroclorico a questa sostanza alcalina, si depongono cristalli che non sembrano essere acido benzoico, ma che nè anche possono essere benzoino inalterato, poichè facilmente si disciolgono nella potassa. Furono inutili i tentativi di cangiar il benzoino in idruro. Pure, fondendolo con dell'idrato di potassa, ha dato al pari di lui dell'acido benzoico e uno sviluppo di gas idrogeno. La dissoluzione alcoolica di potassa si colora in porpora disciogliendo il benzoico che si separa di nuovo in una massa composta di foglie cristalline. Questa dissoluzione alcoolica trattata coll'acqua dà un liquido lattiginoso; riscaldandolo e lasciandolo raffreddare, depone gruppi di cristalli in aghi, che non son altro che benzoino puro.

Acido ippurico.

Rouelle. Giornale di medicina 1777.

Fourcroy e Vauquelin Annali del Museo t. 2. p. 431, ed Annali di chimica t. XLIX p. 311.

Chevreul. Annali di chimica, t. LXVII p. 302.

Giese. Mem. della società imperiale dei naturalisti di Mosca, t. II p. 25.

Liebig. Annali di chimica e di fisica, t. XLIII p. 188.

G. Dumas e S. Peligot. Annali di chimica e fisica, t. LVII.

3040. Rouelle, avendo riconosciuta l'esistenza o la formazione dell'acido benzoico nell'orina di cavallo, fu poi condotto ad estendere questa osservazione a tutti i mam-

miferi erbivori. Scheele, e dopo lui, Fourcroy e Vauquelin, Thenard, Proust hanno mostrato come quest'acido si trovi anche nell'orina dei fanciulli.

Poco tempo fa Liebig avendo sottoposto quest'acido ad un nuovo esame, si è assicurato che si avea mal conosciuto un acido azotato particolare, che realmente esiste nell'orina e che si converte facilissimamente in acido benzoico. All'acido azotato si dà il nome di acido ippurico.

L'orina di cavallo è infatti adoperata ad ottenerlo. La qual urina concentrata e mista con dell'acido idroclorico in leggiero eccesso, dà, in capo ad alcun tempo, un precipitato cristallino giallo bruno d'un odor particolare e disaggradevole, che non gli si può togliere con semplici cristallizzazioni. Si fa bollire questo prodotto con del carbone animale, sino a che il liquor filtrato sia decolorato. Si separano col raffreddamento prismi assai grossi, bianchi, semitrasparenti, e fragili che costituiscono l'acido ippurico puro.

Quest'acido fonde coll'azion del calore, si decompone e diventa nero; in pari tempo si sublima dell'acido benzoico, sviluppasi un odore fortissimo di mandorle amare e riman molto carbone poroso. Quando l'acido non è purissimo, il sublimato si colora di un bel violetto. Misto e riscaldato con quattro volte il suo peso d'idrato di calce, lascia sviluppare molta ammoniaca ed un olio volatile.

L'acido solforico discioglie l'acido ippurico facilmente, senza annerirsi alla temperatura di 120°; l'acqua lo precipita da questa dissoluzione senza alterazione. Riscaldato con l'acido solforico ad una temperatura superiore a 120°, si ottengono ad un tempo gli acidi solforico e benzoico. Quest'acido si discioglie con la medesima facilità nell'acido nitrico; ma col calore dell'ebollizione è interamente convertito in acido benzoico, quantunque si sviluppino appena traccie d'acido nitroso o d'acido carbonico. È solubile nell'acido idroclorico caldo, col raffreddamento cristallizza con tutte le sue proprietà.

Una dissoluzione acquea di cloro non l'intacca, ma bollito con un grande eccesso di cloruro di calce è convertito in acido benzoico.

Abbiam veduto che l'acido ippurico secco si fonde e si decompone col calore, che si forma un sublimato cristallino, e che rimane molto carbone poroso e lucente. Questo sublimato può servire alla preparazione dell'acido benzoico.

Si discioglie nell'acqua calda; la dissoluzione racchiude dell'ammoniaca; bollita con della calce, filtrata e mescolata con dell'acido idroclorico, dà col raffreddamento foglie cristalline bianche e luminose d'acido benzoico.

Fourcroy e Vauquelin proposero per dar odore di belgivino all'acido benzoico ritirato dalla urina degli animali di sublimarlo, con 1/20 di resina di belgivino.

3041. L'acido ippurico anidro, tal quale esiste nell'ippurato d'argento, sembra composto di

C^{36}	—	1377, 36	93 65
H^{16}	—	100, 00	4, 64
Az^{2}	—	177, 02	8, 21
O^{5}	—	500, 00	23, 22
		2154, 38	100, 00

L'acido ippurico cristallizzato contiene in oltre due atomi d'acqua e

C^{36}	—	1377, 36	60, 76
H^{18}	—	112, 50	4, 96
Az^{2}	—	177, 02	7, 80
O^{6}	—	600, 00	26, 48
		2266, 88	100, 00

Fourcroy e Vauquelin, Schéele e moltissimi altri chimici, mal hanno conosciuto l'acido ippurico, riguardando l'acido delle urine come acido benzoico. Io credo che questa circostanza non sia fortuita, e sia dovuta al somministrare che fa l'urina de'cavalli in pari modo trattata talvolta dell'acido benzoico e talvolta dell'acido ippurico: non sarei quindi sorpreso se il primo di questi acidi si trovasse, qualche volta, bello e formato nelle urine.

Il signor Liebig non ha potuto ottenere però la menoma traccia di acido benzoico, dagli escrementi dei cavalli dei quali ha esaminato l'urina.

3042. *Ippurati.* L'acido ippurico discioglie facilmente la maggior parte degli ossidi metallici. Le sue combinazioni solubili precipitano le soluzioni di perossido di ferro in color ruggine; i nitrati d'argento e di protossido di mercurio in fiocchi bianchi, cascosi.

Ippurato d'ammoniaca neutro. Non cristallizza che difficilmente. Il sal neutro evaporato esala della ammoniaca. Riscaldato sino alla siccità, fonde e diventa rosato; il residuo sciolto nell'acqua calda e raffreddato, dà cristalli dello stesso colore, che si comportano del resto come l'acido ippurico.

Ippurati di potasssa, di soda e magnesia. Sono solubilissimi e difficilmente cristallizzabili.

Ippurati di barite e di stronziana. Facendo bollir l'acido col carbonato di barite, si ottiene un liquido che ha una reazione alcalina e che si rappiglia in ghiaccio colla evaporazione: lasciandolo raffreddare si presenta in masse coniche, bianche come la porcellana che diventano compiutamente rugose in poco tempo. Questa massa bianca, sotto la macchina pneumatica, fonde ad un lene calore senza diminuire di peso e dà un liquido chiaro che col raffreddamento si rappiglia in un vetro diafano.

Se si discioglie questo sal basico nell'acqua e si aggiunge dell'acido acetico diluito, sino a reazione acida, si ottengono colla evaporizzazione foglie bianche e trasparenti di ippurato neutro di barite.

Ippurato di calce. Si prepara riscaldando l'acido con del carbonato di calce; cristallizza col raffreddamento in prismi romboedrici e colla evaporazione in larghe foglie lucenti. Il sale si discioglie in 18 parti d'acqua fredda o in sei parti d'acqua bollente: il suo sapore è amaro e piccante.

Ippurato di piombo. L'ossido di piombo riscaldato con acqua e dell'acido ippurico, si discioglie in parte, ma un'altra parte forma una massa tenace che rimane sul fondo del vaso, si decompone e facilmente si annerisce anche sotto l'acqua. La porzione disciolta è un sal basico che per la evaporazione forma alla superficie del liquido una pellicola tenace, luciccante. Questa sufficientemente concentrata si rappiglia in una massa bianca.

Si ottiene il sal neutro mescolando una soluzione calda d'un sale di piombo con un ippurato. Col raffreddamento si separa in cristalli in forma di aghi e setosi, che diseccati diventano teneri e prendono uno splendore di madreperla; nell'aria asciutta diventano opachi e bianchi. Il sale si discioglie in cinque o sei parti d'acqua fredda.

Ippurati di rame, di cobalto e di niccolo. I sali di cobalto e di niccolo non sono precipitati dall'acido ippurico. Il carbonato di cobalto si discioglie facilmente in quest'acido e la dissoluzione concentrata dà degli aghi rosati che contengono acqua di cristallizzazione. Il carbonato e l'idrato di ossido di rame, sono solubilissimi nell'acido ippurico: il sale cristallizza in aghi azzurri riuniti in forma di raggi; ad una temperatura alta, perde dell'acqua di cristallizzazione e diventa verde.

I sali dell'ossidulo di manganese, dell'ossido di mercurio e dell'allumina non sono cangiati dagli ippurati solubili.

Ippurato d'argento. Mescolando dissoluzioni concentrate d'ippurato di potassa e di nitrato d'argento neutro si ottiene un deposito bianco quagliato, d'ippurato neutro d'argento. Se si mescolano le dissoluzioni diluite, il sal d'argento cristallizza in bei fiocchi in capo ad alcune ore. Questo sale s'altera alla luce. È formato di:

Acido ippurico	2154, 38	59, 74
Ossido d'argento	1451, 60	40, 25
	3605, 98	100, 00

Acido succinico

Pott, Memorie dell'accademia di Berlino, 1753, p. 51.
Gyton-Morveau. Annali di chimica, t. XXIX, p. 161.
Robiquet e Colin, Annali di chimica e di fisica, t. IV, pag. 326.
Berzelius. Annali di chimica, t. XCIV, p. 187.
Lecanu e Serbat. Giornale di farmacia, t. VIII, p. 541.
Felice d'Arcet. Osservazioni inedite.

3043. La grande analogia che corre tra l'acido succinico e il benzoico, ne induce a farne insieme parola, come chè la loro composizione diversifichi molto. I ridicali, dissimigliantissimi sotto il rispetto dei principii, possono in fondo rassomigliarsi per le loro proprietà, se la maniera d'unione dei loro elementi è la stessa. Però nello studio dei corpi la loro classificazione per famiglia dev'essere più determinata dall'insieme delle loro proprietà che dalla natura o dalle proporzioni degli elementi che li costituiscono. I due acidi di cui si tratta, comechè simigliantissimi nelle loro proprietà, non hanno in fatto che un punto comune fra essi come nella maggior parte degli acidi vegetali ed è che nella loro composizione entrano tre atomi d'ossigeno.

L'acido succinico anidro fu ottenuto dal signor d'Arcet; è formato di:

8 at. carbonio	305, 76	oppure	48, 48
4 at. idrogeno	24, 96		3, 96
3 at. ossigeno	300, 00		47, 56
1 at. succinico anidro	630, 72		100, 00

L'acido succinico cristallizzato, per via di dissoluzione nell'acqua, contiene sempre

1 at. ac. succinico anidro	630, 72	oppure	84, 27
2 at. acqua	112, 48		15, 13
	743, 20		100, 00
8 at. carbonio	305, 76		41, 1
6 at. idrogeno	37, 50		5, 0
4 at. ossigeno	400, 00		53, 9
	743, 26		100, 0

3044. L'acido succinico esiste, ma in quantità piccolissima nelle resine dei coniferi. Se ne trova di più nell'ambra gialla o nel succino, resina che gli ha dato il nome. Se ne estrae l'acido succinico per distillazione, e siccome se ne sublima molto, quando si abbrucia il succino per la preparazione delle vernici, volendo renderlo più solubile nell'alcool e negli olii grassi, si mette un tal prodotto a profitto.

Si destinano alla preparazione dell'acido succinico i pezzi di ambra che sono troppo piccoli per poter servire da ornamento. Si sottopongono alla distillazione in un apparecchio che può consistere in una storta, in una giunta di vetro ed in un recipiente tubulato. La resina fonde, e primamente somministra un'acqua giallastra molto carica di acido acetico, poi un olio empireumatico e dell'acido succinico, una parte del quale cristallizza su le pareti dell'apparecchio, mentre l'altra si discioglie nel liquido. In questo frattempo la materia prova un gonfiamento molto considerevole. Vien poi un momento in cui tutto ad un tratto cala. Bisogna allora fermare l'operazione, perchè non si distillerebbe più dell'acido succinico, ma solamente un olio denso, coloratissimo, che affetterebbe gli ottenuti prodotti. A questo succederebbe un olio più fluido. Sul finire della operazione vedrebbesi comparire una materia gialla cerosa che si produce nella distillazione di tutte le altre resine e materie analoghe, e che non fu particolarmente studiata.

Se vuolsi operare un po' in grande, bisogna modificar l'apparecchio che consiste allora in un cilindro di rame riscaldato a bagno secco. Un recipiente di rame serve a portare i prodotti in una boccia di vetro.

Si ottengono sedici once di ambra, una mezz'oncia di acido succinico, tre once d'olio, e dieci once e mezzo

di resina d'ambra torrefatta e propria alla fabbricazione delle vernici.

Se vuolsi ottenere l'acido succinico soltanto, v'ha un'altra proprietà più semplice e che consiste nel torrefare a lento fuoco, per un'ora l'ambra ridotta in grossa polvere, bagnata d'acido solforico e a distillar poi questo prodotto.

Bruciando in una terrina trentasei once d'ambra bagnata di tre once d'acido solforico, anticipatamente diluito in tre once d'acqua, e sottoponendo la massa alla distillazione a bagno di sabbia, si ottengono due once d'acido succinico cristallizzato, misto ad alcun po' d'olio volatile.

Bisogna aggiungere al recipiente un tubo ricurvo che tuffa nell'acqua, per dar passaggio al gaz acido solforoso che si sviluppa. La resina è perduta in questa operazione.

Può purificarsi l'acido succinico disciogliendo il doppio del suo peso d'acido nitrico ed evaporando il liquore a secco in una storta. Si lava il residuo con un po' di acqua a zero per estrar l'acido nitrico che il calore non avrebbe espulso: l'acido succinico rimane puro. Lo si rappiglia poi coll'acqua e lo si fa cristallizzare. Quantunque il metodo precedente sia qualche volta adoperato, si dà la preferenza a quello di che siamo per dire, quando si tratta un po' iu grande l'acido succinico greggio. Si trattano allora separatamente i cristalli e la parte liquida.

Si aggiunge del carbonato d'ammoniaco al misto delle materie oleose ed acquose. Si sviluppa dell'acido carbonico e si forma del succinato d'ammoniaca. Siccome l'olio si lascia ammollire difficilmente dalla dissoluzione di carbonato d'ammoniaca, occorrono molte ore perchè l'acido che tiene in dissoluzione si unisca all'ammoniaca. Si fa evaporare sino a consistenza sciropposa: si sviluppa molt'olio. Col raffreddamento si formano cristalli di succinato acido d'ammoniaco. Si fanno sgocciolare, si ridisciolgono, e si fa bollire la loro dissoluzione con del carbone animale. Si neutralizza il liquore divenuto acido per via d'un po' d'ammoniaca, vi si versa dell'acetato di piombo, e si tratta il precipitato di succinato di piombo, che si produce coll'idrogeno sulfurato. L'acido succinico riman libero nel liquore, lo si filtra e lo si evapora per far cristallizzar l'acido.

Quanto all'acido sublimato che s'era deposto su le pareti dell'apparecchio, lo si discioglie nell'acqua: si fa passare una corrente di cloro nella dissoluzione e gli si

fanno subire parecchie successive cristallizzazioni. Si può così saturarlo d'ammoniaco, condurlo allo stato di succinato di piombo, e decomporre questo sale coll'idrogeno solforato.

3045. L'acido succinico cristallizzato per via acquea tal quale si ottiene con questo mezzo non è che l'acido idratato, la cui composizione già demmo.

Quest'acido sottoposto ad un lene calore fonde a 180° e comincia a sublimarsi verso i 230°. Se si innalza di più la temperatura bolle regolarmente a 250°. Raccogliendo l'acido sublimato si trova che ha perduto dell'acqua in proporzion variabile, e difatto se si riscalda l'acido con precauzione in una storta, si raccoglie molt'acqua prima che la ebollizione si manifesti.

Le quali osservazioni dovute al signor F. d'Arcet il condussero a sospettare l'esistenza dell'acido succinico anidro. E di fatto si procurò questo acido sottoponendo a lungo l'acido ordinario all'azione d'un calore di 180° e distillandolo poi. Il prodotto distillato di nuovo tre volte di segnito con l'acido fosforico secco derivante dalla combustione del fosforo nell'aria secca, costituisce l'acido anidro.

L'acido succinico idratato cristallizza in prismi retti, brevi e compatti, incolori e translucidi. La loro densità è di 1,55. Il loro sapore è debolmente acido, e facile a distinguersi da quello dell'acido benzoico Una parte di acido ne vuol tre almeno di acqua bollente, e cinque d'acqua fredda per discioglierlo. È poco solubile nell'alcool alla ordinaria temperatura e lo è molto più nell'alcool bollente. L'essenza di trementina non ne discioglie che tracce appena sensibili, il che offre un modo facile di distinguere con certezza l'acido succinico dall'acido benzoico. Come quest'ultimo, l'acido succinico è inalterabile dall'acido nitrico e dal cloro. Nemmeno l'acido solforico lo intacca: è fusibile, volatile e non si decompone con la sublimazione.

L'acido succinico è talvolta adoperato in medicina e i suoi sali solubili servono in chimica analitica per separare il ferro dal manganese.

È sovente falsificato in commercio con dell'acido tartarico, o del bisolfato di potassa, o del sal ammoniaco misti con olio d'ambra, cioè con l'olio che si estrae da questa materia con la distillazione. Riscaldandolo sur una lamina metallica, si riconosce la prima frode al carbone che lascia l'acido tartarico e la seconda al sal fisso che rimane per residuo. Il sale ammoniaco si ma-

nifesta all'odor ammoniacale esalato dall'acido misto colla calce, o meglio coll'azione dei sali d'argento.

3046. *Succinati.* Nei succinati neutri, l'acido contiene tre volte più dell'ossigeno della base. V'ha inoltre dei bisuccinati e dei succinati basici a diversi stati di saturazione. Il sapore tien un po' di quello del loro acido. Somigliano molto al benzoato all'aspetto ed alla solubilità. Tuttavia i benzoati di calce, di barite e degli ossidi di mercurio sono più solubili dei succinati corrispondenti. I succinati son fatti più solubili da un eccesso del loro acido. Un acido forte li decompone.

L'acido succinico forma sali più stabili dell'acido benzoico. Lo stesso può dirsi in quasi tutti i casi in cui due acidi presentano una grande analogia, rispetto a quello il cui numero proporzionale è il più debole. I succinati si decompongono alla distillazione secca, e il loro acido si converte in un corpo oleoso che deve contenere il succinone, in acqua, ossido di carbonio e idrogeno carbonato.

I sali di perossido di ferro erano stati indicati come reattivi per conoscere i succinati, in ragione del color particolare del succinato che si precipita, e che è d'un rosso meno chiaro del benzoato di perossido di ferro: ma è noto ora che la maggior parte degli acidi pirogenati godono della facoltà di formar col perossido di ferro dei sali insolubili che mal potrebbersi distinguere dal succinato.

I succinati solubili preparansi ordinariamente coll'acido succinico e le basi o i loro carbonati, ed i succinati insolubili, o poco solubili per doppia decomposizione. Alcuni succinati possono essere ottenuti, disciogliendo nell'acido il metallo della base.

3047. *Succinato di potassa.* È un sale che decrepita al fuoco, s'umetta all'aria fredda, va in efflorescenza riscaldato.

Succinato di soda. Il succinato di soda saturato cristallizza di leggieri in lamine efflorescenti. I suoi cristalli sono prismatici, e si decompongono ad un'alta temperatura senza entrar in fusione. Il suo sapore è amaro.

Succinati di barite, di stronziana e di calce. Il succinato di barite è pochissimo solubile. Si precipita tostamente quando si versa del succinato d'ammoniaca in una soluzione d'un sal di barite un po' concentrato, e solo di lì a qualche tempo nei liquori allungatissimi. Il succinato di ammoniaca non produce precipitato nelle dissoluzioni dei sali di stronziana e soprattutto della calce se non sino a che sono un po' concentrate e dopo qualche tempo.

Succinato di magnesio. È un sale efflorescente, solubilissimo, e difficilmente cristallizzabile.

Succinato d'ittria. Cristallizza in cubi ed è poco solubile.

Succinato d'allumina. Il succinato neutro d'allumina è poco solubile. Con un eccesso d'acido forma cristalli più solubili.

3048. *Succinato di manganese.* È insolubile nell'alcool, e si discioglie nel decuplo del suo peso d'acqua alla temperatura di 13°.

Succinato di ferro. Il succinato di protossido di ferro è poco solubile ed assorbe rapidamente l'ossigeno dell'aria. Il succinato di perossido di ferro è rosso, bruno solubile. Si separa il ferro di manganese per mezzo di succinati neutri alcalini, nello stesso modo e meglio anche che coi benzoati. L'uso dei succinati ha il vantaggio di dare un precipitato meno abbondante e più facile a incenerirsi. Se si lascia una leggiera acidità al liquore, il succinato di ferro si precipita egualmente, ma si ridiscioglie durante la lavatura a meno che non si faccia bollire il liquore prima di filtrarlo. La presenza del nitrato di soda nel liquore impedirebbe la formazione del precipitato.

Succinato di stagno. È un sal solubile, e forma tavolette larghe ed anche trasparenti.

Succinato di zinco. È solubile e cristallizza in laminette sottili.

Succinato di niccolo, cobalto, cerio. Sali tutti poco solubili.

Succinato di rame. Il sal neutro è solubile, e si converte in virtù della digestione coll'ossido di rame in un sotto sale insolubile. Questi due sali sono d'un verde pallido.

Succinati di piombo. Il succinato di piombo è leggerissimamente solubile nell'acqua, si discioglie in un eccesso d'acqua e cristallizza in lamine lunghe e strette. Il succinato neutro di piombo si precipita allo stato anidro: è formato di

1 at. acido succinico	630, 7	oppure	31, 14
1 at. ossido di piombo	1394, 5		68, 86
	2025, 2		100, 00

Trattato coll'ammoniaca questo sale si trasforma in un succinato tribasico anidro, insolubile affatto.

Succinato di bismuto. È solubile nell'acqua e non precipita cogli alcali.

Succinati di mercurio. Quello di protossido non è solubile nell'acqua, quello di deutossido pochissimo.

Succinato d'argento. È solubile, e cristallizza in lamine lunghe e sottili.

Succinone.

3049. D'Arcet, distillando il succinato di calce, ha ottenuto un liquido oleoso che par contenere il succinone misto, egli è vero, a qualche carburo d'idrogeno accidentale.

Succinamido.

3050. Trattando l'acido succinico anidro coll'ammoniaca secca, si riscalda molto e lascia sviluppare una gran quantità d'acqua. Si forma un amido di una notevolissima composizione. È fusibile, cristallizzabile in rombi, solubile nell'alcóol e nell'acqua. Prende acqua di cristallizzazione, quando lo si discioglie in questo liquido. Contiene a detta di d'Arcet.

8 at. carbonio	306, 3	48, 93
1 at. azoto	88, 5	14, 13
5 at. idrogeno	31, 2	4, 98
2 at. ossigeno	200, 0	31, 96
Succinamido anidro	626, 0	100, 00
8 at. carbonio	306, 3	41, 48
1 at. azoto	88, 5	11, 98
7 at. idrogeno	43, 7	5, 91
3 at. ossigeno	300, 0	40, 63
Succinamido idratato	738, 5	100, 00

Acido suberico.

Buglione Lagrange. Ann. di chim., t. XXIII, p. 42.
Chevreul id. tom. LXII, pag. 323.
Bassy. Giornale di farmacia, tom. VIII, pag. 110, e tom. XIX, pag. 425.

3051. Si ottiene quest'acido, facendo operare su del sughero gratuggiato o tagliato in piccoli pezzetti, o sulla epidermide di una pianta qualunque, sei volte il suo peso d'acido nitrico a 30 gradi di Beaumé. La massa si gonfia e la materia si discioglie a poco a poco, nel mentre che se ne separa una grascia liquefatta che galleggia sul liquido. Si spoglia l'acido suberico formato, della maggior

parte dell'acido nitrico in eccesso, evaporando il liquido ad un fuoco temperatissimo, ed agitandolo senza interruzione. Il residuo, ridotto alla consistenza di estratto, essendo stemperato in sei od otto volte il suo peso d'acqua, si fa riscaldare il tutto per un certo tempo. Si separa una grascia simile a quella che da prima si era prodotta, ed una materia legnosa che si deposita in fondo al liquido. Si lascia questa raffeddare, si filtra, la si evapora, e l'acido suberico se ne separa allo stato di polvere bianca, durante il raffreddamento, nel tempo stesso che si formano dei cristalli d'acido ossalico. Si può purificare in seguito l'acido suberico colla sublimazione, oppure disciogliendolo nell'ammoniaco, facendolo precipitare con un acido della dissoluzione filtrata e lavandolo con acqua fredda.

Ordinariamente, si compie la purificazione di quest'acido, distillandolo. Si volatilizza interamente, se l'operazione si eseguisce su di un acido già bianco, ma non succede lo stesso quando è giallastro. Il sublimato in questo caso è di color rosso al principio e di color giallo alla fine della distillazione.

L'acido suberico si precipita dalla sua dissoluzione nell'acqua calda, sotto forma di una polvere bianca il cui sapore è leggermente acido, e l'azione sulla tintura di tornasole debolissima. È inalterabile all'aria, si fonde a 124 gradi, in un liquido che col raffreddamento si rappiglia in una massa cristallina. Si sublima ad una temperatura più elevata, in lunghissimi aghi, e non lascia nella storta che un debolissimo residuo di carbone.

La solubilità dell'acido suberico segue un andamento notevole. Appena solubile a freddo, questo corpo lo diviene molto nell'acqua, cominciando dal 70° grado circa Ecco alcune cifre

Acido disciolto da 100 d'acqua.

9°	1, 00
12°	1, 16
60°	2, 63
84°	20, 00
Soluzione bollente	53, 40

Una parte di quest'acido non ha bisogno per disciogliersi che di 5, 6 parti di alcool anidro a 10° oppure 0, 87 p. d'alcool bollente o ben anco dieci parti di etere a 4°. e 6 p. di questo veicolo bollente. L'essenza di trementina bollente ne discioglie un peso eguale al suo e si rappiglia in massa col raffreddamento. Non può tenerne in

dissoluzione che il 5 p. o/o, quando la sua temperatura sia abbassata sino a 5 gradi. L'acido suberico può esser fuso cogli olii grassi.

I risultamenti dei diversi chimici che hanno studiato l'acido suberico, offrono differenze che sembrano provare come la sua formazione sia accompagnata da circostanze analoghe a quelle che si presentano, come si vedrà nella preparazione dell'acido canforico.

L'analisi del sig. Bussy determina la sua composizione nel modo seguente

C^{16}	612, 1	61, 99
H^{12}	75, 0	7, 59
O^{3}	300, 0	30, 42
Acido secco	987, 1	100, 00
C^{16}	612, 1	55, 66
H^{14}	87, 5	7, 94
O^{4}	400, 0	36, 40
Acido idratato	1099, 6	108, 00

3052. *Suberati.* I suberati solubili hanno un sapore salato e le loro dissoluzioni danno un precipitato d'acido suberico, coll'aggiunta d'un acido potente, a meno che non sieno allungatissime. Il calor decompone una parte del loro acido e ne volatilizza un' altra, ma un tal carattere che appartiene ai suberati delle ultime sezioni non si ritroverebbe più ne' suberati alcalini.

I suberati di potassa e di soda sono solubilissimi, attirano l'umidità dell'aria, fondono prima di decomporsi e non esercitano alcuna azione sulle carte reattive. Quelli di ammoniaca, di barite, di stronziana e di calce, di magnesio, d'allumina, di protossido di manganese sono più o meno solubili nell' acqua. Il suberato di protossido di ferro si presenta sotto forma d'un precipitato bianco, quello di perossido sotto forma d'un precipitato bruno. I suberati di stagno e di zinco s'offrono pure allo stato di precipitato bianco.

Il suberato di cobalto, che è rosso, quello di rame che è azzurro verdastro, quello d'uranio che è giallastro, quelli di protossido di mercurio ed d'argento che sono bianchi, sono tutti insolubili.

Il suberato d'argento racchiude.

Acido suberico	987, 1	40, 4
Ossido d'argento	1451, 6	59, 6
	2438, 7	100, 0

Il suberato di piombo contiene

Acido suberico	987, 1	41, 5
Ossido di piombo	1394, 5	58, 5
	2381, 6	100, 0

Questi due sali sono anidri.

Suberone.

3053. Distillando il suberato di calce, il sig. Boussingault ha ottenuto il suberone, però misto di qualche carburo d'idrogeno. È un corpo oleoso.

Acido lichenico.

3054. L'acido lichenico fu scoperto da Pfaff, che, per ottenerlo, fa digerire il lichene con dell'acqua contenente in dissoluzione 2 grossi di carbonato di potassa per ogni libbra di lichene. Satura quasi compiutamente d'acido acetico questa dissoluzione, e lo precipita poi coll'acetato di piombo. Il precipitato contiene una combinazione di calce e d'ossido di piombo coll'acido lichenico e altre materie vegetabili. Si filtra allora il liquore e si abbandona a sè medesimo. Depone in capo a qualche tempo un'altra combinazione meno complessa e solamente formata d'acido lichenico e d'ossido di piombo. Decomponendola coll'idrogeno sulfurato, si ottiene l'acido lichenico. Il primo deposito trattato come idrogeno sulfurato, somministra un lichenato acido di calce, che cristallizza, quando si evapora il liquido. Per ritirarne l'acido, si potrebbe decomporlo con una conveniente quantità d'acido ossalico. Si può pure convertirlo in lichenato neutro di potassa, decomponendolo col carbonato di questa base: si adopera il sal di potassa a formare del lichenato di piombo per doppia decomposizione: si tratta finalmente quest'ultimo sale con una corrente d'idrogeno sulforato.

L'acido lichenico è solubile nell'acqua e nell'alcool. Cristallizza in aghi prismatici; sottoposto alla azione del calore si volatilizza senza entrare in fusione e senza decomporsi. I suoi vapori hanno un odore aromatico particolare.

Lichenati. Questi sali sono in generale meno solubili dei boletati. 100 p. d'acido lichenico saturano una quantità d'ossido contenente, 16, 95 p. d'ossigeno, il che indica un acido d'una semplicissima composizione e degnissimo di attento esame. Il lichenato di potassa cristallizza in prisma rettangolari e talvolta in aghi fini e lamellosi.

È inalterabile all'aria. Quelli di soda e d'ammoniaca cristallizzano in aghi pure inalterabili all'aria.

I lichenati di barite e di stronziana sono press'apoco insolubili nell'acqua. Il lichenato di calce neutro è pochissimo solubile e si depone sotto forma d'un precipitato cristallino.

Il lichenato di perossido di ferro rassomiglia al succinato: quelli di zinco e di protossido di manganese sono insolubili.

Le dissoluzioni di lichenati non danno precipitato col sale di magnesio, d'allumina, di glucinio, di cobalto, di niccolo, d'uranio, di rame, d'oro e di platino.

Acido boletico.

3055. Questo acido che mi par quasi identico con l'acido lichenico, fu scoperto da Braconnot nel *boletus pseudo-igniarius*. Si estrae da questa pianta col processo seguente: dopo averne espresso il suco, lo si evapora sino a consistenza sciropposa, vi si versa dell'alcool che ne precipita una materia bianca, che si lava all'alcool. Lo si discioglie poi nell'acqua e se ne precipita la dissoluzione col nitrato di piombo. Il precipitato decomposto dall'idrogeno solforato, mette in libertà tre acidi: l'acido boletico, l'acido fosforico e l'acido fungicò. Facendo evaporare e cristallizzare si ottiene dell'acido boletico in cristalli prismatici quadrilateri, e i due altri restano nell'acqua madre. Questo acido boletico non è puro: lo si ripiglia con l'alcool, e lo si fa cristallizzare nella sua dissoluzione alcoolica.

Ha un sapor acido somigliante a quello del tartaro. I suoi cristalli sono inalterabili all'aria ed esigono per disciogliersi 180 volte il loro peso d'acqua a 20° e 45 volte il loro peso d'alcool. Scricchiolano sotto il dente. Questo acido è volatile, e dà un sublimato che si presenta sotto forma di polvere fina o d'aghi quadrilateri.

L'acido boletico libero decompone un certo numero di sali minerali: tali sono quelli di perossido di ferro, di cui precipita intieramente la base; tale il nitrato d'argento, il cui precipitato però si discioglie in un eccesso d'acido.

Quantunque l'acido boletico offra grandi rapporti con l'acido lichenico, non si può confonderlo a cagione delle diversità che presentano nei loro sali di protossido di manganese e di protossido di ferro.

Boletati. L'acido boletico forma con la potassa un sale solubilissimo nell'acqua e difficilmente cristallizzabile che

l'alcool non discioglie; con la barite, un sale cristallizzabile di sapor acidulo, poco solubile nell'acqua e nell'acido nitrico; con la calce un sale che cristallizza in prismi a quattro facce, e non si discoglie che nel centuplo del suo peso d'acqua.

I boletati d'allumina, di protossido di manganese, di ferro sono solubili nell'acqua. Il boletato di perossido di ferro è compiutamente insolubile. Quello di rame è poco solubile, quelli di piombo e d'argento sono insolubili.

I boletati solubili potrebbero servire a separare i due ossidi di ferro, ed anche l'ossido di ferro e quello di manganese, appunto come i succinati e i benzoati.

Acido canforico.

3056. Si ottiene quest'acido, trattando la canfora in un apparecchio distillatorio, con dieci volte il suo peso di acido nitrico a 28° o 30° dell'areometro di Beaumè. Si rimettono a più riprese nella storta i prodotti distillati, sino a che l' acido nitrico cessi di trasformarsi in deutossido d'azoto. L'acido canforico cristallizza col raffreddamento. Si lava con un po' d'acqua fredda, e lo si sottomette a parecchie cristallizzazioni, dopo averlo fatto disciogliere nell'acqua bollente.

Stando alle esperienze di Liebig, non si sviluppa che del deutossido d'azoto durante la formazione dell' acido canforico e non si produce acido carbonico. Questi fenomeni conducono ad ammettere che la canfora non faccia che soprossidarsi per passare allo stato d'acido canforico.

Prima della compiuta conversione della canfora in acido canforico, si fanno composti intermediarii tra la canfora e l' acido canforico, che si possono considerare come canforati di canfora analoghi agli ossidi salini formati dai metalli.

Quando si fa agire l'acido nitrico a freddo su la canfora, si produce un olio, derivante da una semplice combinazione tra questi due corpi

L'acido canforico contiene :

20 at. carbonio	—	764, 32 oppure	56, 03
16 at. idrogeno	—	99, 84	7, 32
5 at. ossigeno	—	500, 00	36, 65
Acido canfor.		136 416	100, 00

L'acido canforico cristallizza in piccoli aghi od anche in prismi piuttosto voluminosi. Il suo sapore è debole e primamente acido, poi sviluppa dell' amaro. È inodoro

alla ordinaria temperatura, ma ad un lene calore spande vapori acri e piccanti. A 37°, 5 esala dei vapori ed a 63° entra in fusione. Ad una temperatura piuttosto alta comincia dal sublimarsi senza alterarsi e si distilla poi decomponendosi in parte. È inalterabile nell'acido nitrico.

100 p. d'acqua ne disciolgono

1, 13	a	12°, 5
1, 46	»	25
1, 63	»	37, 5
2, 46	»	50
5, 29	»	82, 5
10, 23	»	90
12, 00	»	96

L'alcool non discioglie più del suo peso alla temperatura ordinaria e un po' più ancora con l'aiuto del calore. L'etere ne discioglie i due terzi del suo peso a 9°. Finalmente è solubile soprattutto a caldo nell'essenza di trementina.

3057. *Canforati.* I canforati neutri racchiudono cinque volte più di ossigeno nell'acido che non nell'ossido. Quasi tutti quelli che sono solubili hanno un sapore amaro leggermente aromatico. Gli acidi forti mettono in libertà l'acido canforico.

Quando si espongono all'azion del calore in vasi chiusi danno, distillati, dell'acqua e dell'olio empireumatico, e rimane del carbone nella storta. L'olio meriterebbe un più profondo esame, perchè la natura dell'acido non permette di prevedere i fenomeni che gli danno origine. All'aria i canforati ardono con una fiamma azzurra od anche rossastra.

I canforati di potassa, di soda e d'ammoniaca sono solubilissimi, deliquescenti e difficilmente cristallizzabili. Sono solubili nell'alcool. Quelli di barite, di stronziana, di calce, di magnesio, di protossido di manganese sono solubili nell'acqua. Quando tutta la canfora non fu acidificata, l'acido canforico la ritiene in combinazione e forma sali molto meno solubili.

I canforati di perossido di ferro, di stagno, di zinco, d'uranio, di rame, di piombo, di protossido di mercurio, d'argento, sono insolubili o poco solubili.

Canforato di potassa. Cristallizza in una dissoluzione sciropposa e in piccoli aghi sottili ridotti in gruppi, che ad un calore moderato, provano la fusione acquea poi si disseccano.

Canforato di calce. Questo sale forma grandi prismi

quadrilateri obliqui solubili in cinque volte il loro peso d'acqua bollente. Sono formati di

1 at. acido canforico	—	1364, 16	52, 07
1 at. calce	—	356, 03	13, 58
16 at. acqua	—	899, 84	34, 35
		2620, 03	100, 00

Canforato di rame. Il canforato di rame forma un precipitato verde, che lentamente riscaldato si fa azzurro su le prime, poi verde, finalmente annerisce e si decompone.

CAPITOLO V.

ACIDI GRASSI.

3058. Gli acidi grassi differiscono compiutamente da quelli che precedono pei loro caratteri esterni. Quando sono in istato solido, hanno l'aspetto d'un grasso o della cera: ma offrono più spesso una tessitura cristallina; quando sono allo stato liquido hanno l'apparenza oleosa, senza giammai presentare molta vischiosità. Macchiano la carta come tutti gli altri corpi grassi. Fra questi acidi quelli che sono solidi alla temperatura ordinaria fondono ad una temperatura inferiore per lo più ai 100°, e che non ha mai bisogno d'essere innalzata al di là di circa i 130°. Quelli che sono liquidi alla temperatura ordinaria, esigono per congelarsi un freddo più o meno considerevole. Tutti possono essere volatilizzati, almeno nel vuoto o in una corrente di gaz, e passano sempre in parte alla distillazione. Tutti gli acidi grassi sono incolori quando sono puri. Tutti hanno una densità inferiore a quella dell'acqua, sono solubilissimi nell'alcool e nell'etere, e si disciolgono facilmente negli olii grassi e volatili.

Gli acidi grassi racchiudono molto più carbonio ed idrogeno che non ne occorra per formare con l'ossigeno che vi si trova, dell'acido carbonico o dell'acqua. Così sono infiammabilissimi ed ardono facilmente all'aria con una fiamma fuliginosa. All'aria ed alla temperatura ordinaria non si alterano o si alterano solo lentissimamente. Il cloro li decompone: non furono esaminati i prodotti che ne derivano. La maggior parte degli acidi non hanno azione sugli acidi grassi. Coll'aiuto del calore sono decomposti dagli acidi solforico e nitrico con produzione

d'acqua, di acido carbonico e d'acido solforoso o di deutossido d'azoto. Può mettersi a freddo l'acido solforico e l'acido nitrico ordinarii in contatto con un gran numero d'acidi grassi, senza che questi ultimi nè siano alterati. Vi ha semplicemente dissoluzione. Si può anche ottenere qualche apparenza di combinazione tra questi acidi e l'acido solforico.

Tutti gli acidi grassi arrossano la tintura di tornasole per mezzo del calore. Hanno sempre un numero proporzionale fortissimo, ed una tendenza acida assai poco energica. Possono però compiutamente decomporre i carbonati coll'aiuto del calore, e trasformare i borati neutri in biborati, Chevreul, sendosi provato a saturarne alcuno col contatto prolungato di una dissoluzione di carbonato alcalino bollente, ha veduto che questo mezzo non permetterebbe di completamente neutralizzare questi acidi, di cui una parte poteva passare nella dissoluzione sotto forma emulsiva. Cogli acidi grassi volatili si giunge a diversi risultamenti, e i carbonati alcalini sono per lo più decomposti.

La maggior parte degli acidi grassi non si trova naturalmente in istato libero, e si estrae dai corpi grassi neutri che sembrano formati dalla combinazione di questi acidi con basi di natura organica. Gli acidi somministrati da questi corpi grassi neutri se ne separano in variate circostanze, che andremo poi studiando, e per esempio coll'azione delle basi minerali possenti, in presenza dell'acqua. Si formano allora composti che sono incontrastabilmente veri sali, risultanti dalla unione di queste basi minerali cogli acidi grassi, mentre la base organica diventa libera. Per tal modo con la potassa e con la soda si formano i saponi adoperati nella economia domestica e nelle arti, cioè i sali formati da queste basi e dagli acidi medesimi. I chimici hanno poi esteso il significato della parola *sapone* a tutti i sali formati dagli stessi acidi. L'operazione con la quale si producono, per mezzo dei corpi neutri e delle basi porta il nome di saponificazione.

3059. Gli acidi grassi possono essere divisi in due classi ben distinte. L'una comprende quelli che sono affatto insolubili nell'acqua, e che non possono distillarsi nel vuoto, e sono gli acidi grassi fissi propriamente detti; l'altra gli acidi che possono disciogliersi nell'acqua, in quantità più o meno grande e che possono distillarsi anche sotto la pressione dell'aria, e sono gli acidi grassi

volatili. Difatto spandon vapori all'aria libera, alla temperatura ordinaria, e passano alla distillazione, quando vi si sottomettono con una grande quantità d'acqua, mentre i primi sono privi di queste due proprietà. L'acido ricinnico tuttavia forma eccezione.

Fra gli acidi grassi propriamente detti, tre ve ne sono che meritano speciale menzione, per ciò che formano la maggior parte degli olii e dei grassi: e sono gli acidi stearico, olico, margarico. L'olio di ricino ne somministra tre altri. Si trovano nel lichene roccella e nel marrone d'India degli acidi distinti e che sembrano classificarsi a lato ai precedenti. Finalmente, a detta del signor Boudet, i corpi grassi che danno gli acidi stearico, margarico, olico somministrano, dopo essere stati modificati dall'acido nitroso, un nuovo acido nominato elaidico, l'olio di ricino, modificato per egual modo forma saponi particolari dai quali si ha l'estratto che dicesi *palmico*.

Si conoscono nove acidi grassi volatili e ne esistono verisimilmente in maggior numero. Sono acidi che danno ai grassi gli odori particolari che manifestano segnatamente quando irrancidiscono, perchè in tal caso una porzione dell'acido grasso è posta in libertà.

Gli acidi grassi fissi non hanno odore, e le macchie che producono sono permanenti. Solamente i loro sali a base di potassa, di soda e d'ammoniaca possono essere disciolti dall'acqua, e l'acqua fredda decompone anche i loro sali neutri a base alcalina: il che si impedisce rendendo l'acqua un po' alcalina. L'alcool discioglie questi sali neutri senza alterarli. L'etere solforico, con la ebollizione può lor togliere una parte del loro acido.

Gli acidi grassi volatili son tutti odorosi. La macchia che producono sulla carta poco a poco sparisce all'aria libera. Gustati lasciano sulla lingua una macchia bianca. Quasi tutti questi acidi sono liquidi alla temperatura ordinaria, mentre fra i precedenti due soli sono in questo caso. Formano un numero più considerevole di sali solubili che gli acidi fissi.

Gli acidi grassi volatili si assomigliano molto all'acido benzoico. Collocandoli per i primi in questo capitolo abbiamo voluto indicare le connessioni che esistono tra essi e gli ultimi acidi del capitolo precedente.

I sali formati dagli acidi grassi sono molli al tatto, quelli segnatamente degli acidi fissi, e facili a decomporsi. Separati dalle loro combinazioni con le basi, gli acidi grassi sono sempre idratati; contengono allora una

quantità d'acqua il cui ossigeno è eguale a quello dell'ossido necessario per formare un sal neutro.

3060. Ecco il prospetto di questi acidi diversi.

Acidi volatili.

Acido butirico	Acido crotonico
caproico	irchico
caprico	focenico
stafisagrico (*cévadique*)	sebico
	valerico

Acidi fissi.

stearico	margaritico
margarico	ricinico
olico	elaiodico
elaidico	palmico
rocellico	esculico

Gli andremo studiando con quest'ordine.

Acido butirico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, p. 115.

3061. Si trova nel prodotto della saponificazione del burro l'acido butirico accompagnato dagli acidi caproico e caprico. Oltre la materia grassa che somministra questi acidi volatili, e che fu chiamata butirina, v'ha nel burro una grandissima quantità di materia grassa, la quale non somministra se non acidi grassi fissi. Il burro ordinario contiene pure certa quantità di materia caseosa, che non appartiene alla classe dei corpi grassi. A purificarli si espongono per qualche tempo ad una temperatura che non oltrepassi i 60°, le impurità si riuniscono in fondo al vaso. Si decanta la grascia e la si versa in un altro vaso contenente dell'acqua a 40°, colla quale la si agita lungamente. Si lascia fissare il burro purificato alla superficie del liquido.

Se si vuole sbarazzare la butirina da una gran parte di altri grassi, bisogna mantenere per lungo tempo il burro tra i 16 e 19°. La parte meno liquefabile si solidifica poco a poco, e si può decantare ancora la grascia liquida nella quale si trova la butirina. Si separa ancora da quest'ultima un po' di burro, lasciandolo in contatto alla temperatura di circa 19°, col suo peso d'alcool anidro e rimovendolo spesso. La butirina passa parte nel liquido, per la maggior parte ma sempre, accompagnata da una certa quantità di butirro ordinario. Rimane ancora

nel residuo alcun po' di butirina, cosa indispensabile stando alla natura del processo.

3062. Si saponizza la butirina più o meno purificata, per procurarsi gli acidi butirico, caproico e caprico. Quattro parti d'idrato bastano per saponificarne 10 di butirina e la operazione si eseguisce con facilità. Si decompone il sapone ottenuto dopo averlo disciolto in una grandissima quantità d'acqua col mezzo dell'acido tartarico o dell'acido fosforico adoperato in eccesso. Si filtra, per ritenere gli acidi grassi fissi che si separano; si lavano e si distilla il liquido filtrato insieme colle acque di lavatura. Nel prodotto della distillazione si trovano i tre acidi volatili già nominati. Si satura questo liquido col barite, poi si evapora sino a siccità ad un lene calore.

Il residuo è un misto di butirato, di caproato e di caprato di barite, e serve a preparare i tre acidi che vi si trovano saturati col barite. Trattando successivamente questo mescuglio con piccole quantità d'acqua, come a cagion d'esempio 277 d'acqua per 100 di materia, si avranno diverse dissoluzioni. La prima sarà principalmente carica del sal più solubile, che è il butirato; le ultime non potranno contenere che il sale meno solubile, cioè il caprato. Il sale, la cui solubilità è intermediaria, si troverà predominante nelle dissoluzioni che si formeranno dopo aver tolto quasi tutto il butirato. Questo numero 277 dà il peso d'acqua che sarebbe precisamente necessario per disciogliere 100 p. di butirato di barite puro. In altri termini 100 d'acqua possono disciogliere 36 di butirato, 8 di caproato e solamente 0, 5 di caprato di barite. Si fanno cristallizzare i diversi liquori ottenuti, e si sottopongono a nuove dissoluzioni per egual modo condotte, i cristalli formati. In questa maniera si isolano sempre più i tre sali primitivamente uniti.

Berzelius consiglia di cominciare la separazione degli acidi butirico, caproico e caprico nel modo seguente. Si decompongono le loro combinazioni col barite per mezzo dell'acido fosforico concentrato; si decanta il liquido oleoso che si separa, e si toglie coll'etere la parte degli acidi grassi che rimane in dissoluzione. Si sbarazza dell'etere distillandolo a 40° e lasciandolo evaporarsi all'aria. Il mescuglio dei tre acidi è agitato col suo peso d'acqua, che discioglie dell'acido butirico quasi puro. Si separa il residuo oleoso, e lo si tratta ancora con l'acqua una o parecchie volte. Allora segnatamente si discioglie dell'acido caproico. L'acido caprico resta. Fatta questa

separazione, sarà opportuno il trattare gli acidi impuri col barite e far cristallizzare i sali ottenuti.

Quando si ha il butirato di barite, si mescolano 100 parti di questo sale con 63, 36 p. d'acido solforico concentrato ed altrettanta acqua. Si decanta l'acido butirico che si separa, lo si distilla solo ad un lene calore, lo si mischia con una quantità di cloruro di calcio eguale al suo, e dopo alcuni giorni di contatto lo si sottomette ad una seconda distillazione.

Si può ancora separare l'acido butirico dal barite, aggiungendo ad una parte di questo sale 1, 32 p. d'acido fosforico ad 1, 12 di densità. Si leva poi l'acido, agitando il liquido con dell'etere. La maggior parte può separarsi per semplice decantazione dopo l'addizione di 0, 12 p. d'acido fosforico concentrato, ma riman sempre in dissoluzione una piccola quantità d'acido che si ritrova allo stato di sal di barite, saturando il liquido con questa base. Lo stesso dicasi, quando si adopera l'acido solforico per decomporre il butirato di barite.

3063. L'acido butirico è un liquido limpido e incoloro somigliante ad un olio volatile. Non si congela a 9° al dissopra di 0, e non entra in ebollizione che ad una temperatura superiore a 100°. Non si altera con la distillazione se non che sino a quando è a contatto dell'aria. La sua densità è di 0, 9675 a 10°. Il suo odore è acido e analogo a quello del burro rancido. Ha un sapore corrosivo e lascia un deposito dolciastro. Produce una macchia bianca su la lingua. Forma su la carta una macchia grassa che poco a poco sparisce. Si mescola all'aria pura in tutte le proporzioni. La presenza di un acido indebolisce molto la sua solubilità. La vicinanza d'un corpo incandescente, tostamente lo infiamma.

L'acido butirico è quasi isomero con l'acido suberico, è formato, a detta di Chevreul, di

16 at. carbonio	612, 16	oppure	62, 33
11 at. idrogeno	68, 64		7, 09
3 at. ossigeno	300, 00		30, 58
1 at. ac. anidro	980, 80		100, 00

E l'acido idratato è formato di

1 at. acido anidro	980, 80	oppure	89, 61
2 at. acqua	112, 50		10, 39
	1093, 30		100, 00

3064. *Butirati.* L'ossigene dell'acido dei butirati neutri

è triplo di quello dell'ossido. Si conoscono dei butirati basici; quello di piombo è tribasico.

I butirati secchi sono per lo più inodori. In istato umido spandono odore di burro; il contatto d'un acido loro fa sviluppare l'odor particolare dell'acido butirico. Si decompongono con l'azione del calore, dando dell'idrogeno carbonato, dell'acido carbonico ed un olio non acido d'un odore aromatico che deve essere qualche carburo d'idrogeno o butirone. Rimane un residuo carbonoso. I butirati neutri sono solubili. Molti tra essi perdono una parte del loro acido con la semplice evaporizzazione della loro dissoluzione.

Butirato di potassa. Ha un sapor dolciastro, e lascia un odor di burro; è deliquescente; 100 parti d'acqua disciolgono 125 di questo sale, alla temperatura di 15°. La dissoluzione concentrata può disciogliere molto acido butirico senza acquistar odore e senza divenir suscettibile di decomporre il carbonato di potassa almanco a freddo.

Butirato di soda. È meno deliquescente di quello di potassa.

Butirato di barite. Cristallizza in prismi lunghi e piatti che hanno uno splendore sporco, odor di burro fresco, un sapore un po' analogo e nello stesso tempo alcalino. Riconduce all'azzurro la tintura di tornasole arrossata. 100 p. d'acqua a 10° ne disciolgono 36 di butirato di barite. È un po' solubile nell'alcool anidro. È inalterabile all'aria. Nel vòto perde 2, 25 per 100 d'acqua, senza diventar opaco.

Butirato di stronziana. Si prepara come il precedente; il suo odore è lo stesso, cristallizza pure in lunghi prismi piatti. 100 p. d'acqua ne disciolgono 3, 33 a 4° C.

Butirato di calce. Cristallizza in aghi o in prismi sottilissimi perfettamente trasparenti e rassomiglia ai precedenti. 100 p. d'acqua ne disciolgono 17 a 15° di questo sale che è molto men solubile a caldo; sicchè questa soluzione cristallizza così abbondantemente col calore che si rappiglia in massa. Questo deposito torna a sciogliersi compiutamente, quando il liquore è tornato alla temperatura di 16°. Per osservare tali effetti bisogna introdurre la soluzione in un tubo di vetro stretto chiuso colla lampada. Riscaldando primamente la parte inferiore del tubo, poi la parte superiore, si veggono i cristalli formarsi dall'alto al basso il liquore e rappigliarsi in massa. Immergendo il tubo nell'acqua fredda, i cristalli si ridisciolgono.

Due parti di butirato di calce e tre di butirato di barite disciolte nell'acqua, danno colla evaporazione spontanea cristalli ottaedri d'un sal doppio che racchiudono i due butirati.

Butirato di piombo. Il sal neutro cristallizza in piccoli aghi setosi; l'evaporazione toglie alla sua dissoluzione una parte del suo acido e facilmente la trasforma in sal tribasico poco solubile, la cui dissoluzione si turba coll'azione dell'acido carbonico.

Butirato di rame. Cristallizza in prismi di otto facce. La sua dissoluzione deposita a 100° un precipitato azzurro che non tarda a imbrunirsi.

Acido Caproico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi* p. 134.

3065. L'acido caproico vien procurato col mezzo del caproato di barite, di cui abbiamo indicata la preparazione. Si versano su 100 parti di sale 29, 63 parti di acido solforico allungato col suo peso d'acqua. La maggior parte dell'acido caproico si separa. Se ne può ottenere ancora una piccola quantità coll'aggiunta di una nuova dose d'acido solforico concentrato eguale alla prima. L'acido caproico decantato vien posto in digestione; per 48 ore con del cloruro di calcio e poi distillato.

L'acido caproico è un olio scorrevolissimo, incoloro, infiammabilissimo, il cui sapore acido e piccante lascia un deposito dolciastro di quella dell'acido butirico e il cui odore sa un po' di quello dell'acido acetico e di quello del sudore. La sua densità è di 0, 922 a 26°. Un freddo di 9° al disotto di 0 non è sufficiente a congellarlo. Bolle al disotto dei 100°. Si evaporizza poco a poco all'aria. L'acqua a 7° ne discioglie appena 1, 04 per 100. L'alcool anidro lo discioglie in tutte le proporzioni.

L'acido caprioco contiene, a detta del signor Chevreul,

24 at. carbonio	— 917 28	oppure	68, 66
19 at. idrogeno	— 118 56		8, 89
3 at. ossigeno	— 300 00		22 45
1 at. ac. cap. an.	— 1335, 84		100 00

1 at acido anidro	— 1335 84	oppure	82, 23
2 at acqua	— 112 48		7, 77
1 at. acid. capr.	— 1448 32		100, 00

Caproati. Nei caproati metallici neutri l'ossigeno della

base sta a quello dell'acido come 1 a 3. Questi sali hanno un odore e un sapore somigliante a quelli dell'acido. Si decompongono col calore esalando un odore aromatico. La solubilità dei caproati, è in generale intermedia fra quella dei butirati e quella dei caprati corrispondenti.

Caproato di potassa. Il caproato di potassa è solubilissimo. La sua dissoluzione abbondante alla evaporazione spontanea deposita un ghiaccio trasparente che col calore diventa opaco.

Caproato di soda. Dissecca in una massa bianca.

Caproato di barite. 100 p. d'acqua a 10°, 5 disciolgono 8 parti di questo sale. Se la sua dissoluzione dà dei cristalli, e la temperatura non supera i 18°, questi cristalli sono lamine a sei facce che diventano di un bianco di talco esposte all'aria. A 30° il sal cristallizza in aghetti. Un calor moderato opera la fusione del caproato di barite.

Caproato di calce. Cristallizza in lamine quadrilatere, brillanti, solubili nel doppio del loro peso d'acqua.

Acido Caprico.

CHEVREUL. *Ricerche sui corpi grassi*, p. 143.

3066. Quando si è separato il caprato di banite, dal butirato e dal caproato si mescolano 100 p. di questo sale polverizzato, con 83, 6 p. d'acido fosforico vitrificato, disciolto in 240 p. d'acqua o con 47, 5 p. d'acido solforico misto col suo peso d'acqua. L'acido caprico si separa e lo si stilla su del cloruro di calcio dopo un contatto prolungato.

L'acido caprico cristallizza i piccoli aghi che si liquefanno verso i 18°. Il suo peso specifico, a questa temperatura, è di 0, 910. Si distilla senza alterarsi ad una temperatura superiore ai 100°. L'acqua a 20° non discioglie che un millesimo del suo peso. Ma l'alcool lo discioglie in tutte le proporzioni. Odora di sudore ad un tempo e di becco.

Contiene, dice Chevreul,

39 at. carbonio	— 1257, 9	oppure	74 11	100, 20
29 at. idrogeno	— 181, 2		9 74	
3 at. ossigeno	— 300, 0		16 15	
1 at. ac. cap. anidro	— 1833, 1		94 21	100,00
2 at. acqua	— 112, 5		5 79	
1 at. acido idratato	— 1951 6			

Caprati. L'ossigeno dell'acido caprico è il triplo di

quello che contiene la quantità d'ossido necessaria alla sua saturazione. I caprati umidi hanno l'odore del loro acido, e sono senza sapore. Esposti alla azione del calorico si decompongono, mandando un odore aromatico, ed in pari tempo somigliante a quello del becco, proveniente da un olio empireumatico particolare.

Caprato di barite. Questo sale non si discioglie che in 200 volte il suo peso d'acqua a 20°. I cristalli che forma, cimentato coll'acqua, provano colla azione del calore una perdita di 2, 2 per cento, senza che il loro splendor diminuisca. Il caprato di barite si fonde prima di decomporsi. Il suo sapore è amaro ed alcalino. La sua dissoluzione acquea si decompone da sè stessa col tempo.

Butirina.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, p. 192.

3067. Chevreul indica sotto questo nome il corpo grasso estratto dal burro, che gli ha somministrati i tre acidi precedenti. Non è probabilmente una sostanza pura, ma bensì un mescuglio di diversi composti. Ecco i caratteri che la butirina del signor Chevreul gli ha offerti.

A 19° è fluidissima, e la sua densità eguale a 0, 908. È quasi sempre colorata in giallo, ma tal colore non le è essenziale. Vi sono dei burri che danno della butirina quasi incolora. Ha un odor di burro caldo e non sembra congelarsi che a zero.

La butirina è senza azione sui reattivi colorati, insolubile nell'acqua, solubile in ogni proporzione nell'alcool d'una densità di 0, 822 e bollente. La soluzione di 20 parti di butirina in 100 parti d'alcool bollente sembrò turbarsi col raffreddamento, mentre quella di 120 parti di butirina in 100 parti d'alcool è rimasta trasparente. Verisimilmente quest'ultimo liquore è una dissoluzione d'alcool nella butirina.

Quando si distilla una dissoluzione alcoolica, poco carica di butirina, questa sostanza diventa acida. Ma se si fa digerire con un latte di sotto carbonato di magnesio, questa butirina acida separata dall'alcool che non ha distillato, non dà che tracce di butirato di magnesio. Così la quantità d'acido posta a nudo è solubilissima. Dopo questo trattamento la butirina non ha più azione sul tornasole, e quando la si riduce in cenere non lascia residuo.

La butirina si saponifica facilmente. Non somministra meno di cinque acidi, cioè; gli acidi caprico, caproico, butirico, margarico, olico, e finalmente della glicerina.

Quando la si saponifica colla potassa e si decompone il sapore coll' acido fosforico si ottiene un liquido acqueo ed uno strato formato dagli acidi margarico ed olico.

Il liquido acqueo distillato dà un prodotto acido contenente gli acidi butirico, coproico e caprico, e un residue fisso di glicerina.

Acido stafisagrico.

Pelletier e Caventou. *Giornale di farmacia*, tom. VI, pag. 457.

3068. Si prepara l'acido stafisagrico per mezzo dell'olio estratto dalla stafisagria, seme del *veratrum sabadilla*, preparando questo seme coll' etere, e poscia colla evaporazione oppure colla distillazione. Si saponifica quest' olio con la potassa, e col sapone formato si procura lo stafisagrato di barite, seguendo lo stesso processo di quando si vogliono ottenere le combinazioni di questa base con gli acidi butirico ec. Si decompone il sal di barite in una storta con l'acido fosforico sciropposo: l'acido stafisagrico si sublima in aghi bianchi e perlati.

L' acido stafisagrico ha un odor somigliante a quello dell' acido butirico. Entra in fusione a 20° e si sublima ad alcuni gradi al disopra di questa temperatura. È solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere.

Acido crotonico.

Pelletier e Caventou. *Giornale di farmacia* tom. IV, pag. 289.

Caventou. *id.*, tom. XI. pag. 10.

3069. Si prepara quest' acido, col mezzo dell'olio che racchiude il seme del pinocchio d'India, semenza del *crotontilium*. Si estrae l' olio dalla semenza coll'etere o coll'alcool, e si segue lo stesso modo di preparazione per ottenere l'acido focenico, l'acido ircico, ec. Si può anche saponificare quest' olio, facendo bollire con una dissoluzione di potassa il seme pilato dopo essere stato spogliato del suo inviluppo. Si decompone il crotonato di barite coll' acido fosforico sciropposo, in un apparecchio distillatorio, il cui recipiente dev' essere raffreddato a 5° al dissotto di o.

L'acido crotonico è oleaginoso. Si congela a 5° al disotto di o. Si volatilizza sensibilmente a 2 o 3 gradi al disotto di o, spandendo un odor penetrante e nauseante, che irrita il naso e gli occhi. Possiede un sapor acre, cagiona infiammazioni ed opera come veleno.

Crotonati. I crotonati sono inodori.

Il crotonato di potassa cristallizza in prismi romboidali, inalterabili all'aria e difficilmente solubili nell'alcool di 0, 85 di densità.

Il crotonato di barite è solubilissimo nell'acqua e si discioglie facilmente nell'alcool.

Quello di magnesia è pochissimo solubile nell'acqua.

Il solfato di protossido di ferro dà un precipitato color giallo isabella, i sali di piombo, di rame e d'argento dei precipitati bianchi, quando si versa nelle loro dissoluzioni del crotonato d'ammoniaca.

Acido ircico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, pag. 151.

3070. Si saponificano quattro p. di sego di becco con una parte di potassa disciolta in quattro d'acqua. Si decompone la dissoluzione diluita di questo sapone con l'acido fosforico o l'acido tartarico, e si opera assolutamente nello stesso modo di quando vuol procurarsi il mescuglio di butirato, di coproato e di caprato di barite. Con tal maniera si arriva ad ottenere l'irciato di barite, che si decompone distillandolo con pesi eguali d'acido solforico e di acqua. L'acido ircico nuota poi nel recipiente, alla superficie del liquido, e non ha più bisogno che d'essere distillato su del cloruro di calcio.

Il nome d'acido ircico è derivato da *ircus*, becco Questo acido è liquido anche a 0°. È poco solubile nell'acqua, e solubilissimo nell'alcool. Arrossa la carta di tornasole. Il suo odore è un misto di quello di becco e d'acido acetico. È ancora più pronunciato nell'irciato d'ammoniaca.

Irciati. Gli irciati sono appena conosciuti. Chevreul ha conchiuso da una esperienza sopra una piccola quantità d'irciato di barite che vi erano 8, 13 p. d'ossigeno nell'ossido d'un irciato neutro per 100 p. d'acido.

Irciato di potassa. Questo sale è deliquescente.

Irciato di barite. Questo sale è assai poco solubile nell'acqua.

Ircina.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, pag. 195.

3071. Non se ne ottenne una quantità grande abbastanza da essere esaminata in modo tanto circostanziato come nella focenina e nella butirina. È caratterizzata dalla proprietà di dare quando viene saponificata dell'acido ircico.

Si trova nelle grascie di becco e di montone e forma con l'oleina la parte liquida del sego. È molto più solubile nell' alcool che nell'oleina.

Acido focenico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, pag. 99.

3072. Si estraie questo acido dal sapone formato dalla potassa e dall'olio di delfino o meglio dalla parte d'olio di delfino che resta sciolta a freddo in un peso tutto al più eguale al suo d'alcool un po' diluito. Si procura prima di tutto il focenato di barite: lo si decompone adoperando per 100 p. di sale 205 p. d'acido fosforico disciolto di 1 12 di densità, oppure 33, 4 p. d'acido solforico concentrato, diluito in 2 volte tanto d'acqua. Quasi tutto l'acido focenico si separe dal liquido: la piccola quantità che resta disciolta può essere ottenuta, insieme con molt'acqua, per mezzo della distillazione.

Chevreul trovò l'acido focenico nel bianco di balena e nelle barbe del *viburnum opulus.*

L'acido focenico rassomiglia ad un olio volatile. Conserva la sua liquidità a 9° al disotto di 0°. Si volatilizza abbastanza prontamente all'aria libera, quantunque il suo punito d'ebollizione sia superiore ai 100.° Non distilla senza alterarsi, se non fino a quando rimane difeso dal contatto dell'aria. Il suo odore è fortissimo, alcun po' somigliante a quello dell' acido acetico del burro forte e dell'olio di delfino vecchio. Ha un sapor caustico, che lascia un gusto di mela acerba. La sua densità è di 0, 932. L'acqua a 30° non discioglie che 1/18 del suo peso: l'alcool di 0, 795, vi si unisce in tutte le proporzioni. La sua dissoluzione acquea pure una decomposizione al menomo contato dell'aria e manda odor di cuoio preparato coll'olio di pesce. L'acido fosforico separa da questa dissoluzione la maggior parte dell'acido.

L'acido focenico stando a Chevreul sembra formato di

20 at. carbonio	—	765, 20	oppure	66, 02
15 at. idrogeno	—	93, 80		8, 10
3 at. ossigeno	—	300, 00		25, 88
1 at. ac. focenico anidro		1159, 00		100, 00

E l'acido idratato di:

1 at. acido anidro	—	1159, 00	oppure	91, 15
2 at. acqua	—	112, 48		8, 85
1 at. acido idratato		1271, 48		100, 00

Focenati. In questi sali l'acido è neutralizzato da una quantità d'acido che racchiude tre volte tanto d'ossigeno. I focenati sono inodori anche a 100°. Ma col concorso del calore, lo stesso acido carbonico è capace di decomporsi, sviluppando l'odore dell'acido focenico. Quando si riscaldano al contatto dell'aria, danno una materia d'odore aromatico, che si produce colla semplice distillazione dell'acido focenico. I focenati danno distillati, un olio odoroso insolubile nella potassa, che deve essere focenone o qualche carburo d'idrogeno. Tutti i focenati neutri sono solubili nell'acqua.

Focenato di potassa. Si può ottenerlo coll'acido focenico e col carbonato di potassa. Ha un sapor forte, dolciastro, lascia alla bocca un gusto alcalino; è assai deliquescente. La sua dissoluzione evaporata perde facilmente un po' d'acido. Il focenato di soda è parimenti deliquescente.

Focenato di barite. Cristallizza in prismi trasparenti o brillanti; ha una debole reazione alcalina. Sfiora all'aria perdendo 2, 44 per 100 d'acqua. Si discioglie in due volte il suo peso d'acqua a 15° ed in una volta soltanto questo medesimo peso a 20°. La sua dissoluzione diluita, si decompone poco a poco spontaneamente, spande odor di formaggio vecchio e depone del carbonato di barite e dei fiocchi mucosi.

Focenato di stronziana. Questo sale è deliquescente.

Focenato di piombo. Il sal neutro è solubilissimo nell'acqua e passa con facilità allo stato di sal tribasico colla evaporizzazione della sua dissoluzione. Questo sotto sale è pochissimo solubile nell'acqua, e la sua dissoluzione si turba coll'acido carbonico dell'aria.

Focenina.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, pag. 190.

3073. La focenica è fluidissima a 17°. La sua densità è di 0, 954. Esala un leggiero odore difficilissimo a definirsi: vi si conosce però qualche cosa di etereo misto all'odore d'acido focenico. È neutro ai reattivi colorati.

L'alcool lo discioglie in gran quantità, quando è bollente. Quando si distilla una soluzione alcoolica dilutissima, si ottiene una focenina, che arrossa il tornasole, ma la quantità d'acido posta a scoperto è piccolissima, come è facile persuadersene trattando la focenina con il magnesio.

100 parti di focenina, trattate colla potassa, hanno dato:

Acido focenico secco. . .	32, 82	106, 82
Glicerina	15, 00	
Acido olico idratato . .	59, 00	

Si ottiene la focenina trattando l'olio di porco marino coll'alcool bollente in modo da discioglierlo. Col raffreddamento le grascie comuni si depositano e la focenina si concentra nell'alcool ove la si trova con la evaporazione. Ripigliandola coll'alcool debole vi si separano ancora materie grasse, senza giunger talvolta a sbarazzarnela interamente.

Acido sebico.

THENARD. *Annali di chimica*, t. XXXIX, pag. 194.

3074. Sotto questo nome indico l'acido sebacico scoperto dal signor Thenard. Questo acido si ottiene distillando alcuni chilogrammi di sego, e trattando il prodotto coll'acido bollente che si impadronisce dell'acido sebico. Il liquore acquoso raffreddato e decantato, è trattato coll'acetato di piombo, che immediatamente produce un precipitato di sebato di piombo. Questo sendo lavato, seccato e trattato coll'acido solforico debole, si decompone. L'acido sebico divenuto libero si discioglie benissimo, se si fa bollire il liquore e cristallizza col raffreddamento. Con nuove cristallizzazioni, lo si sbarazza dall'acido fosforico.

Questo acido è inodoro, quasi insipido: arrossa il tornasole. Cristallizza in aghi incolori e di color madreperla. È fusibile, volatile, molto più solubile a caldo che a freddo, solubilissimo nell'alcool. Quando si versa un acido potente in un sebato concentrato vi si forma un precipitato d'acido sebico.

Questo acido contiene

	C	765, 20	65, 69
	I^{16}	100, 00	8, 58
	O^3	300, 00	25, 73
Acido sebico secco		1265, 20	100, 00
	C	765, 20	59, 88
	I^{18}	112, 50	8, 82
	O^4	400, 00	31, 30
Ac. sebico idratato		1277, 70,	100, 00

Sebati. I sebati di potassa, di soda e d'ammoniaca sono solubili. Quelli di piombo, di mercurio e d'argento non lo sono.

Acido valerico.

Trommsdorf. *Annali di chimica e fisica*, tom. LIV, pag. 208.

3075. Si estrae quest'acido dalla radice di valeriana, sottomettendolo alla distillazione con dell'acqua. Passano nel recipiente acqua ed olio che ambedue contengono dell'acido valerico. Si satura l'acqua con del carbonato di potassa e si tratta l'olio con lisciva di potassa caustica. Si riuniscono i liquori acquei, si concentrano coll'evaporazione, vi si versa una quantità d'acido solforico capace di saturar l'alcali, e si distilla il tutto a secco. Si ottiene nel recipiente una dissoluzione di acido valerico nell'acqua, alla quale soprannuota il rimanente di quest'acido allo stato di idrato oleoso.

Trommsdorf, consigliò un altro processo consistente nel distillar l'olio acido con del carbonato di magnesio. L'olio passa neutro e rimane del valerato di magnesio cui si aggiunge una quantità di acido zolforico proporzionata al magnesio; l'acido valerico si separa, nè bisogna tentare di distillarlo sul cloruro di calcio perchè lo decompone.

L'acido valerico idratato bolle a 132 gradi, e non si fissa a 21 gradi al di sotto dello zero. La sua densità eguaglia 0, 944. Arde con una fiamma bianca e produce sulla carta macchie oleose che spariscono ad un lene calore.

È oleoso, incoloro, solubile in 30 volte il suo peso d'acqua ed in qualunque proporzione nell'alcool e nell'etere. L'essenza di trementina lo discioglie in piccola quantità. Il suo odore acido e piccante si comunica a diverse preparazioni fatte colla valeriana. Ha un sapore acido e produce una macchia bianca sulla lingua.

L'acido valerico racchiude, secondo il signor Essling.

20 at. carbonio	765, 20	59, 3
20 at. idrogeno	125, 00	9, 7
4 at. ossigeno	400, 00	31, 0
1 at. ac. idratato	1290, 20	100, 0
20 at. carbonio	765, 20	64, 9
18 at. idrogeno	112, 50	9, 5
3 at. ossigeno	300, 00	25, 6
1 at. ac. anidro	2177, 70	100, 0

Non solo quest'acido decompone i carbonati, ma toglie lo stesso acido benzoico dalle sue combinazioni.

Valerati. Tutti i valerati neutri conosciuti sono solubili nell'acqua. Possiedono un sapore zuccherino di un genere particolare.

I valerati di potassa e di soda sono deliquescenti. Le loro dissoluzioni fortemente concentrate coll'ajuto del calore, si rappigliano in masse gelatinose col raffreddamento.

Il valerato di barite si disecca senza cristallizzarsi e non è deliquescente.

I valerati di calce e di magnesia cristallizzano in piccoli aghi.

Il valerato di piombo si deposita in cristalli lamellosi, quando la sua dissoluzione è moderatamente concentrata dal calore. Concentrata di più, questa dissoluzione diviene consistente come il sciroppo, e raffreddandosi piglia la consistenza della trementina.

Il valerato di perossido di mercurio discioglie un eccesso di base nella sua ebollizione, e raffreddandosi deposita un sotto sale.

Il valerato d'argento, ottenuto con doppia decomposizione, si presenta sotto forma di fiocchi caseosi, che in capo ad alcuni giorni si cangiano in una massa cristallina. Può disciogliersi nell'acqua e si separa da questa dissoluzione in paglinole luccicanti, quando si evapora lentamente la dissoluzione.

È facile il vedere che i valerati han bisogno d'essere sottoposti a maggiore studio; quanto all'acido, si dovrà verificare se la sua produzione non risulti da una semplice ossidazione dell'essenza di valeriana che avrebbe per formola $C_{0}^{2} I_{0}^{2} O^{3}$, il che gli assegnerebbe una composizione somigliante a quella dell'essenza di trementina idratata $C^{20} I^{16} + I^{4} O^{2}$ che i signori Blanchet e Sell hanno analizzato. Ma devo soggiungere che la mia analisi non s'accorda con la loro. Checchè ne sia, non esisterebbe perciò meno una relazione semplicissima fra l'essenza di valeriana e quella di trementina, poichè l'ultima potrebbe produrre la prima con un semplice assorbimento d'acqua.

La relazione che sembra esistere tra gli olii essenziali e gli acidi grassi volatili mostra come il numero di questi ultimi possa divenire considerevolissimo in progresso, e prova che questi corpi si avvicinano all'acido benzoico, come ho già detto; avendo questo acido de' rapporti con l'olio d'amandole amare, che sono analoghi a quelli che possono supporsi tra l'acido valerico e l'olio di valeriana.

Acido stearico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, p. 21.

Braconnot. *Annali di chimica*, tom. XCIII. p. 250.

3076. Il nome di questo acido è tolto ad una parola greca che significa sego, o perchè sia il più copioso prodotto della saponificazione di questa sostanza, o perchè lo si possa considerare come uno dei corpi che maggiormente contribuiscono alla solidità delle grascie. È insipido e inodoro, fonde a 70° e cristallizza, solidificandosi in aghi brillanti intralciati. Arrossa, coll' aiuto del calore, la tintura di tornasole. Si discioglie in tutte le proporzioni nell'alcool anidro bollente. Una dissoluzione concentratissima, depone delle lamine color madreperla, leggermente raffreddandosi, e si rappiglia poi in massa ad una più bassa temperatura. Si discioglie nel suo proprio peso d'etere bollente e cristallizza col raffreddamento.

Con una distillazione operata sotto la pressione dell'aria è decomposto in piccolissima quantità. Nel vuoto si distilla senza alterarsi. Prende fuoco ed arde al contatto dell'aria come la cera.

L' acido stearico si discioglie nell' acido solforico concentrato col quale forma una combinazione che l'acqua precipita allo stato cristallizzato. I due acidi si decompongono a vicenda sotto l' azion del calore. L' acido nitrico non opera sull'acido stearico a freddo e lo discioglie a caldo formando un acido nuovo.

L'acido stearico è il meno fusibile è il meno solubile nei diversi veicoli dei tre acidi che danno più comunemente le grascie. In pari modi i sali che forma sono meno fusibili, più duri e meno solubili dei margarati e degli oleati corrispondenti.

Il miglior modo per ottener l'acido stearico puro, consiste a decomporre, con l' ebollizione con acqua ed acido idroclorico, il bistearato di potassa, di cui ora indicheremo la preparazione. Si purifica dall' acido di cui resta impregnato, lavandolo con acqua calda, sciogliendolo con acqua bollente, e facendolo cristallizzare; si può pure adoperare lo stearato neutro, invece del bistearato, e si vedrà che questi sali puri si formano addirittura saponificando la stearina.

Questo acido, stando a Chevreul, racchiude:

140 at. carbonio	5336, 4	oppure	80, 02
134 at. idrogeno	837, 6		12, 51
5 at. ossigeno	500, 0		7, 47
2 at. acido	6694, 0		100, 00

L'acido idratato è formato di

1 at. acido	3347, 0	oppure	96, 7
2 at. acqua	112, 5		13, 3
	3459. 0		100, 0

Non solamente l'acido è adoperato allo stato di sapone, lo è ancora allo stato libero, o mescolato solamente di acido margarico. Serve a far candele che imitano in bianchezza le più belle cere; ora questi acidi grassi si adoperano soli, ora misti con la cera.

3077. *Stearati.* Negli stearati neutri, come nei fosfati, v'ha nell'acido 2 volte e mezzo tanto d'ossigeno che nell'ossido.

Stearato di potassa. Lo stearato neutro di potassa ha un sapore leggermente alcalino. È inalterabile all'aria, non fonde a 100°. Una parte di questo sale si discioglie in 6 2/3 d'alcool anidro bollente, e in 10 d'alcool dello specifico peso di 0, 821 alla temperatura di 66°. La dissoluzione turbasi a 55° e si rappiglia in massa a 38°. A freddo l'alcool non discioglie che 0, 00432 del suo peso. L'acqua tende a decomporre lo stearato di potassa, togliendogli una parte della sua base. Pure, quando si mette questo sale a contatto di 40 o 50 volte il suo peso d'acqua, vi si discioglie per via d'ebollizione. Raffreddandosi la dissoluzione diventa mucilaginosa in conseguenza d'una decomposizione, che si fa più manifesta e più compiuta, quando si aggiungono alla dissoluzione bollente 40 a 50 volte il suo peso d'acqua fredda. Si depone allora del bistearato allo stato di pagliuole cristalline. Lo stesso effetto si produce quando si aggiunge molt'acqua alla dissoluzione alcoolica e quando si versa sur una parte di sale cristallizzato 3,000 a 5,000 p. d'acqua fredda. In tutti i casi l'acqua non ritiene che della potassa con tracce d'acido stearico. Quando, al contrario, si fa bollir l'etere con dello stearato di potassa, 100 p. di liquido tolgono a questo sale 0, 16 di bistearato, e il liquore non si turba col raffreddamento.

Lo stearato di potassa è formato di

1 at. acido stearico	3347, 00	oppure	85, 04
1 at. potassa	589, 91		14, 96
	3936, 91		100, 00

Lo si ottiene mettendo in digestione in 40 p. d'acqua 2 p. d'acido stearico, e due di potassa; oppure 1 di bistearato di potassa e 1 p. d'alcali. Durante il raffreddamento della dissoluzione, il sal neutro si separa in grani, e rimane della potassa nel liquido. Si raccoglie il sale, lo si discioglie in 15 o 20 volte il suo peso d'alcool di 0, 821 bollente. Cristallizza in pagliuole brillanti durante il raffreddamento.

Può ancora ottenersi lo stearato di potassa trattando con l'alcool il sapone di potassa. A formarlo si pongono in una capsola 100 p. di sego di montone (o in quella vece di grascia di porco o di bue), 100 p. d'acqua e 25 di potassa caustica. Si espone il tutto ad un calore di circa 100°, avuto riguardo di sostituir l'acqua che si evapora e di agitare in tempo in tempo. L'operazione è terminata quando tutta la grascia è sparita e non si ha più che una dissoluzione omogenea. Resta allora un misto di stearato, d'oleato e di margarato di potassa. Lo si tratta con l'alcool che toglie o ritiene il margarato e l'oleato. Ma i bisali sono più facili a separarsi.

Bistearato di potassa. Ad ottenerlo si discioglie 1. p. di sapone, di cui abbiamo descritta la preparazione, in 6 parti d'acqua coll' aiuto del calore e si aggiungono alla dissoluzione 50 a 60 p. d' acqua fredda. Si depone una sostanza color madreperla, composta di bistearato e di bimargarato di potassa. Aggiungendo poi dell'acqua, si può ottenerne una nuova quantità mista ad un po' di bioleato. Si disciolgono questi cristalli in 20 a 24 volte il loro peso d'alcool di 0. 82 a caldo, e durante il raffreddamento si depone del bistearato spogliato di bioleato ed in gran parte di bimargarato. Si termina di purificarlo con nuove cristallizzazioni nell'alcool e si riconosce che è puro quando l'acido estrattone non fonde che a 70.

Il bistarato di potassa forma scaglie argentine, inodore, cedevoli al tatto, infusibili a 100.° È inalterabile all'acqua fredda, ma una gran quantità di acqua bollente, può decomporlo, torgli dell'alcali e lasciarlo allo stato di quadristearato. L'etere lo trasforma con la ebollizione in uno stearato neutro che rimane per residuo, ed in acido stearico, che si discioglie con tracce di potassa. 100 parti

d'alcool anidro disciolgono alla ebollizione 27 p. di bistearato di potassa, ma non ne ritengono che 0, 36 a 24.° Una piccola parte di questo sale è decomposto dall'alcool che discioglie un po' d'acido stearico col bistearato. Il bistearato di potassa, disciolto nell'alcool anidro non esercita alcuna azione sui colori vegetabili. Una piccola quantità d'acqua permette ad una reazione acida di manifestarsi. Una gran quantità di questo liquido decompone il sale, precipita del quadristearato, e rende il liquore alcalino: il che gli fa pure esercitare una reazione inversa.

Il bistearato di potassa è formato di

2 at. acido stearico	6694, 00 oppure	90 53
1 at. potassa	589, 91	7, 96
2 at. acqua	112, 50	100, 51
1 at. bistearato	7393, 41	100, 00

Quadristearato di potassa. Questo sale si gonfia nell'acqua fredda senza disciogliersi; entra in fusione nell'acqua bollente.

Steorato di soda. L'acido stearico produce con la soda presso a poco i medesimi fenomeni che con la potassa. L'alcool che ha disciolto 1/25 di stearato neutro di soda per via del calore, si rappiglia col raffreddamento in una massa gelatinosa, che si trasforma poco a poco in pagliuole brillanti color madreperla, translucide, di un sapor un po' alcalino. Si discioglie lentamente e in piccolissima quantità nell'acqua fredda. 100 p. d'alcool di 0, 821 disciolgono 5 parti di stearato di soda alla ebollizione e solamente 2, 0 a 10.° L'etere che ha bollito con questo sale si turba col raffreddamento e non ne ha disciolto però che 0, 0015, nei quali v'ha un eccesso d'acido.

Stearato di barite. Si prepara per doppia decomposizione col mezzo di dissoluzione bollenti. È polverulento, insolubile, inodoro, e fusibile coll'azione di una temperatura sufficientemente alta.

Lo stesso dicasi degli stearati di stronziana e di calce.

Stearato di piombo. Il bistearato di piombo è composto come quel di potassa. Fonde verso i 95 ai 100.° L'alcool ne discioglie circa 1/60, nel quale v'ha un po' più di due proporzioni di acido per una di base. L'etere gli toglie un po' d'acido. L'essenza di trementina calda la discioglie in tutte le proporzioni.

Lo stearato neutro è pure solubile in tutte le proporzioni nella essenza di trementina. È insolubile nell'etere e solubile in 80 volte il suo peso d'alcool bollente. Entra in fusione verso i 150.°

Lo stearato tribasico è fusibile. Lo si prepara per doppia decomposizione: non può essere prodotto direttamente che per via secca.

Stearone.

Bussy. *Giornale di Farmacia*, t. XIX. p. 643.

3078. L'acido stearico distillato col quarto del suo peso di calce viva, somministra un corpo analogo all'acetone. Lo stearone è composto di

136 at. carbonio	5203, 36	oppure	84, 73
137 at. idrogeno	837, 50		13, 63
1 at. ossigeno	100, 00		1, 64
	6140, 86		100, 00

Lo stearone entra in fusione a 86°; è meno solubile nell'alcool e nell'etere che il margarone di cui altrove faremo parola. Lo steraone e il margarone danno una bella fiamma, e non entrano in fusione che ad una temperatura alta, il che loro permetterebbe di utilmente essere sostituite alla cera e ad altri combustibili nella illuminazione di lusso, ma al pari degli altri acidi margarico e stearico hanno l'inconveniente d'essere un po' troppo fluidi quando son fusi.

Stearina.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi.*
Braconnot. *Annali di chimica*, t. XCIII, p. 337.
Saussure. *Annali di chim., e di fis.*, t. XIII, p. 337.
Vogel. *Annali di chimica*, t. XXXVIII, p. 154.
Lecanu. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LV p. 192.

3079. Se trattasi a freddo con l'etere una certa quantità di sego di montone, sino a che la materia sperimentata sembri non più diminuir di volume, il residuo consiste essenzialmente in stearina. La si ottiene pure versando su del sego di montone anticipatamente fuso a bagno-maria, cinque o sei volte il suo volume d'etere e lasciando raffreddare il mescuglio. Lo si esprime fortemente e si ottiene ancora un residuo di stearina solida, bianca, inodora, ed insipida.

Compressa riesce in laminette brillanti come la cetina o come l'acido stearico. Fusa riesce in massa senza tessitura cristallina, e semitrasparente come la cera, ma assai più friabile e facilmente polverizzabile. Il suo punto di fusione è verso i 45° c. Quando è riscaldata più fortemente entra in ebollizione e somministra, senza sensibilmente co-

lorarsi, un prodotto solido, da cui per pressione o cristallizzazione nell' alcool, si cava dell'acido stearico.

L'alcool anche puro non lo discioglie che a caldo, e col raffreddamento la lascia deporre quasi del tutto sotto forma di fiocchi bianchi nevosi.

L' etere bollente la discioglie in grandissima proporzione; ma alla temperatura di 15° sotto zero, l' etere freddo non contiene più di 1/225 del suo peso.

La potassa caustica in dissoluzione concentrata, la discioglie a caldo dando origine ad un vero sapone solubile a freddo nell'alcool e nell'acqua.

Se si decompone coll'acido idroclorico la dissoluzione acquea di questo sapone, si ottiene dell'acido stearico puro che si separa dall'acqua. Nel liquore acido derivante dalla decomposizione del sapone si trova una certa quantità di glicerina. 100 di stearina danno 96, 8 d'acido stearico e 8 di glicerina.

La stearina pura contiene :

C^{146}	5586, 00	78, 02
I^{140}	875, 00	12, 20
O^{7}	700, 00	9, 78
	7161, 00	100, 00

il che perfettamente coincide colla formola decomposta

$$C^{140}\ I^{134}\ O^{5} + C^{6}\ I^{6}\ O^{2},$$

nella quale si avrà un atomo d'acido stearico anidro, combinato con due atomi di glicerina egualmente anidra.

La stearina pura esiste, per più d'un quarto, nel sego di montone; esiste pure in menoma proporzione nella sugna, nel sego di vitello, nel burro e probabilissimamente nella maggior parte dalle grascie d'origine animale.

La grascia d'uomo, che il signor Chevreul indica come di natura particolare, perchè non produce acido stearico quando la si saponifica, contiene una sostanza color madreperla poco o nulla solubile nell'etere che si può credere analoga alla precedente. Un diligente esame non fu per anco istituito.

Glicerina.

Scheele. *Opusc.* t. II, p. 179

Fremy. *Ann. di chim.* t. LXIII. p. 25.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, p. 338.

Vogel. *Giorn. di farmacia*, t. IV, p. 255

3080. È un prodotto della saponificazione della stearina, come della maggior parte delle grascie o degli olii. Si

conosceva altre volte sotto il nome di principio dolce degli olii.

È un corpo liquido, incoloro, inodoro, di consistenza sciropposa, sapor zuccarino ed affatto incristallizzabile. La sua densità è eguale a 1, 252 a 17° C.

La glicerina assorbe l' umidità dell' aria, si discioglie nell' acqua in tutte le proporzioni. Gettata sui carboni, s' infiamma, sottoposta alla distillazione si dicompone in gran parte.

L'acido nitrico la converte in acido ossalico, l'acido solforico in zuccaro. Il fermento non l' altera, e nemmeno qualunque dissoluzione.

La glicerina si forma o si separa ogni qualvolta si sottopone un grascia od un olio all' azion delle basi. Gli alcali, l'ossido di zinco, l'ossido di piombo determinano la reazione che li mette in libertà. Si adopera a preferenza quest'ultimo ossido.

Si pongono dunque parti eguali d' olio d' oliva e di litargirio in polvere fina, in un bacino con acqua. Si fa bollire, aggiungendo acqua calda di mano in mano che si svapora. Si seguita a rimestare con una spatola ad impedire qualunque formazione di prodotti pirogenati.

Poco a poco il litargirio disparte al pari dell'olio e si ottiene una massa d'un bianco giallastro che forma l'empiastro diapalmo dei farmacisti. Si aggiunge dell' acqua calda e si decanta il liquor acqueo.

Si filtra e vi si fa passare una corrente d'idrogeno solforato che ne precipita del solfuro di piombo.

Si filtra di nuovo e si fa evaporare il liquido a bagno-maria. Il residuo consistente come sciroppo è glicerina, di cui ad un bisogno si termina la concentrazione nel vuoto.

Tal qual esiste nelle grascie, la glicerina formata di;

6 at. carbonio	229, 56	oppure	49, 20
6 at. idrogeno	37, 50		8, 00
2 at. ossigeno	200, 00		42, 80
	467, 06		100, 00

Ma qual si ottiene racchiude inoltre due atomi d'acqua e la sua formola diventa pure

$C^6 I^6 O^2 + I^2 O$, oppure

6 at. carbonio	229, 56	oppure	39, 60
8 at. idrogeno	50, 00		8, 65
3 at. ossigeno	300, 00		51, 75
	579, 56		100, 00

Da tutto ciò, prendendo la stearina ad esempio, la teoria della saponificazione si stabilisce facilmente. Si ha di fatto,

Stearina $C^{140} I^{134} O^5 + C^6 I^6 O^2$

che diventano

Acido stearico $C^{140} I^{134} O^5 + I^4 O^2$

Glicerina $C^6 I^6 O^2 + I^2 O$

Cioè sotto l'influenza prolungata dell'acqua e d'una base, la grascia o l'olio fissa dell'acqua che serve ad idratare la glicerina, mentre l'acido e gli acidi grassi si cambiano in sali che chiamiamo saponi.

Ben inteso che se si isolano gli acidi formati, prenderanno a lor volta l'acqua necessaria ad idratarsi.

Acido margarico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, p. 59.

3081. L'acido margarico presenta un'estrema analogia con l'acido stearico. È un po' più fusibile e non esige che 60° per entrar in fusione. Sotto il rapporto della fusione e della solubilità l'acido margarico è intermediario fra l'acido stearico e l'acido olico, ma si avvicina molto più al primo che al secondo. Il suo nome derivato da una parola greca che significa *perla*, ricorda lo splendore perlato di questo acido e del bimargarto di potassa.

Lo si ottiene decomponendo coll'acido idroclorico dilutissimo e bollente, il margarato neutro o il bimargarato di potassa, o il margarato di piombo. Lo si lascia poi fissare, si lava, lo si fonde nell'acqua e lo si fa cristallizzare nell'alcool.

Si può ottenere ancora, distillando della grascia di uomo, sottoponendo il prodotto della distillazione alla pressione nella carta asciugarina, e disciogliendolo nell'alcool.

È formato di:

70 at. carbonio	2675, 4	oppure	79, 053
65 at. idrogeno	405, 6		12, 010
3 at. ossigeno	300, 0		8, 937
1 at. acido marg. auidro	3381, 0		100, 000

1 at. acido anidro	3381, 0	oppure	96, 80
2 at. acqua	112, 5		3, 2
1 at. ac. idratato	3493, 5		100, 0

Berzelius osserva che, se l'acido analizzato contenesse un po' d'acido olico, che è meno ricco d'idrogeno di lui, sarebbe possibilissimo che la vera composizione dell'acido margarico fosse la seguente.

70 at. carbonio	— 2675, 4	ovvero	78, 38
67 at. idrogeno	— 418, 1		12, 59
3 at. ossigeno	— 300, 0		9, 03
1 at. acido	— 3393, 5		100, 00

L'acido stearico e l'acido margarico potrebbero essere allora considerati come due ossidi dello stesso radicale. Il signor Chevreul aveva sulle prime chiamato acido margaroso, l'acido che più tardi chiamò stearico, propenso in sostanza a considerarli come due gradi d'ossidazione dello stesso radicale.

Margarati. Nei margarati neutri, l'ossigeno della base è il terzo di quello dell'acido.

Margarati di potassa. Si formano in una maniera diretta oppure si scelgono, per estrarli, saponi ricchi di acido margarico, e sproveduti, più che sia possibile, di acido stearico. Quelli che si ottengono, col mezzo del grasso umano, e di oca, sono moltissimo adatti, sotto questo rapporto, e non contengono che dell'acido margarico e dell'acido olico. Si può pure impiegare il sapone d'olio d'oliva. Si toglie l'oleato di potassa, come se si trattasse di preparare gli stearati di potassa. Siccome i sali neutri sono più difficili a separare che i sali acidi, così è meglio, anche per preparare il margarato neutro, principiare dal procurarsi del bimargarato. Se fosse accompagnato dal bistearato, sarebbe necessario ricacciare i primi prodotti della cristallizzazione nell'alcool. Col bimargarato si otterrebbe il sal neutro, riscaldando due parti di sale acido con 20 d'acqua ed una di potassa.

Il margarato neutro di potassa è più molle dello stearato e cristallizza disciolto nell'alcool bollente in pagliuzze meno brillanti. Forma con 10 volte il suo peso d'acqua una dissoluzione limpida a 70° gradi che comincia a turbarsi verso i 60° ed a rappigliarsi in ghiaccio verso i 15° gradi. Una maggior quantità d'acqua lo trasforma in bimargarato. Il margarato di potassa assorbe alla temperatura di 12 gradi il suo proprio peso d'acqua, in una aria satura d'umidità senza diventar liquido. 100 parti di alcool ne possono tenere in dissoluzione 1, 21 a fred-

do e 10 a caldo. L'etere gli toglie a caldo alcun po' d'acido margarico.

100 parti d'alcool di 0, 834 disciolgono 31, 37 parti di margarato di potassa a 67 gradi, e non ne ritengono che 1, 31 a 20 gradi. Una gran quantità d' acqua aggiunta alla dissoluzion calda trasforma questo sale in un altro che contiene un maggior eccesso d'acido.

Margarati di soda. Presentano la massima rassomiglianza coi margarati di potassa. Il sal neutro si discioglie in 10 volte il suo peso d'acqua a 80 gradi, e la dissoluzione si rappiglia a 54 gradi in una massa gelatinosa formata di sal neutro e di un po' di sal acido.

Margarato di piombo. Se ne conosce un acido, un neutro ed un basico. Il sal neutro prodotto con doppia decomposizione, contiene dell'acqua combinata e fonde verso i 75 o gli 80.° Quello ottenuto per via secca fonde verso i 106 od i 112.° L'alcool bollente di 0, 823 ne discioglie circa tre centesimi. Ma per discioglierlo con facilità bisogna tenerlo in sospensione nell'alcool e badare che non si agglomeri. L'etere bollente di 0, 737 ne discioglie un centesimo del suo peso.

Il margarato di piombo si separa facilmente coll'oleato, coll'azione dell'etere freddo che non discioglie sensibilmente il primo sale, e che ne toglie per intero il secondo con una digestione sufficientemente prolungata.

Margarone.

Bussy. *Giorn. di farmacia*, t. XIX, p. 635.

3082. L'acido margarico misto col quarto del suo peso di calce viva e distillato in un matraccio, facendo in parti i prodotti, somministra dapprima una piccola quantità d'acqua, poi una massa molle che racchiude il margarone. Le ultime porzioni dell'acido provano una più compiuta decomposizione, perchè sulla fine della operazione i prodotti passano colorati. Rimane nella storta della calce mista di carbonato ed una piccola quantità di carbone che la colora in nero. 40 grammi d'acido margarico per tal modo trattati danno 28 grammi di prodotto solido leggermente giallastro; sottoposto alla pressione, mentre intacca le carte, dà 20 grammi di materia secca, che si trattano a parecchie riprese coll'alcool bollente. Dopo undici trattamenti successivi, il punto di fusione dell'ultima porzione disciolta s'innalza a 77.° e vi rimane stazionario.

Devesi preferire l'acido margarico ottenuto colla distil-

lazione del sego e purificato per pressione e cristallizzazione nell'alcool a quello ottenuto colla saponificazione, perchè non contiene acido steatico, e lo si purifica facilmente dai prodotti liquidi ai quali trovasi unito.

Si ottengono somiglianti risultati, riscaldando in una storta del margarato di calce.

La materia ottenuta in queste diverse circostanze è d'un bianco puro, brillantissimo, color madreperla, quando lo si ritira dall'alcool ove s'è precipitata; fonde a 77.°, cristallizza confusamente col raffreddamento e si rassomiglia allora più all'acido margarico o bianco di balena. Non è conduttrice d'elettricità: si elettrizza fortemente coll'attrito o colla pressione. Triturata in un mortaio d'agata la si vede bene spesso sollevarsi sulle pareti del mortaio o lungo il pistone ed aderire al corpo adoperato a rimoverla. Se la si riscalda in un matraccio entra in ebollizione ad una temperatura molto alta, passa alla distillazione senza aver provato notevole alterazione, e senza residuo. Ad alta temperatura arde con una fiamma luminosissima e senza fumo. Non così quando si arde un lucignolo di cotone o una carta che ne siano impregnati. Si discioglie nell'alcool a 36.° bollente, ma molto meno abbondantemente dell'acido margarico: perchè l'alcool non prende che la cinquantesima parte del suo peso. La materia si divide primamente in globetti, che scendono alla parte inferiore e si disciolgono agitate. Col raffreddamento la maggior parte della materia precipita. L'acqua la precipita pure da questa dissoluzione. L'alcool a 40° la discioglie più facilmente e in maggior quantità: la dissoluzione si rappiglia in massa col raffreddamento. L'etere solforico ne discioglie a caldo più d'un quinto del suo peso, di cui la maggior parte precipita raffreddandosi. L'etere acetico la discioglie in gran quantità a caldo: col raffreddamento il liquido si rappiglia in massa color madreperla. Non così della essenza di trementina. Non si mescola al fosforo colla fusione, ma ne discioglie una certa quantità. Si combina alla canfora in ogni proporzione.

Trattata con una dissoluzione di potassa concentrata e bollente non prova alterazione. L'acido solforico la colora e la decompone con sviluppo d'acido solforoso. Un grammo riscaldato con 2 gr. d'acido solforico in un tubo di vetro, si colora primamente in rosso, poi in bruno, poi in nero carico, e in capo ad alcuni istanti, la materia è compiutamente trasformata in una massa carbo-

nosa. Questa reazione è accompagnata da uno sviluppo considerevole d'acido solforico e da piccole detonazioni. L'acido nitrico non l'intacca che debolissimamente ed a caldo soltanto. Esposta in un tubo all'azione d'una corrente di cloro disseccato e sotto una lene temperatura è del tutto trasformata in un prodotto incoloro, trasparente, liquido, vischioso alla ordinaria temperatura.

Questa materia alla quale Bussy diè il nome di margarone, presenta alcune analogie colla paraffina cui somiglia anche per la sua composizione, ma ne differisce essenzialmente in ciò che fonde a 77° e la paraffina a 66°, e perchè l'acido solforico compiutamente la decompone, mentre non ha azione alcuna su la paraffina.

Il margarone contiene

68 at. carbonio	2601, 68 oppure	83, 37
67 at. idrogeno	418, 75	13, 42
2 at. ossigeno	100, 00	3, 21
	3120, 43	100, 00

Il margarone la cui formola è $C^{68} I^{67} O$, può essere rappresentato anch'esso dall'idrogeno carbonato più dall'acido carbonio.

Da tutto ciò era naturale il credere che trattando il margarone cogli alcali caustici ad un'alta temperatura si toglierebbe il mezzo atomo d'acido carbonico che può formare, e che si otterrebbe della paraffina. Il che difatto accade, ma d'un modo incompleto, senza dubbio perchè non ci ha combinazione tra il margarone e l'alcool ad una bassa temperatura, e quando si viene a riscaldare il misto, la volatilità del margarone gli permette di torsi in gran parte all'azione della base. Nondimeno quando lo si distilla colla metà del suo peso di calce caustica, si ottiene per prodotto una materia il cui punto di fusione non è più che a 60° circa, e i cui caratteri si assomigliano a quelli della paraffina. Il residuo contiene una certa quantità di carbonato di calce. Forse moltiplicando questi trattamenti in modo conveniente, si giugnerebbe a convertire compiutamente il margarone in paraffina.

E però l'acido margarico potendo essere rappresentato dall'acido carbonico, più dall'idrogeno bicarbonato, se vi si sottraggono primamente per mezzo della distillazione con la calce, due terzi dell'acido carbonico che può produrre si trasforma in margarone, e se gli si toglie l'ultimo terzo si converte in paraffina.

Margarina

Lecanu. *Annali di chimica e di fisica*, t. LV p. 204.

3083. È probabilmente la materia solida che accompagna la stearina impura e che forma la parte solubile nell'etere.

Esiste nel sego di montone, nella sugna e in alcune altre grascie animali. Si può ottenerla abbandonando ad un'evaporazione spontanea i liquori eterei derivanti dal trattamento del sego di montone nella preparazione della stearina. Quando i liquori hanno lasciato deporre una parte della materia solida che contengono si raccolgono in fiocchi sur un pannolino, si comprimono fortemente e si espongono al color prolungato di bagno-maria.

Questa materia è molto più fusibile della stearina pura, precedentemente descritta. Entra in fusione verso i 47°.

Si comporta con l'alcool, sia a caldo, sia a freddo, con poca differenza, nello stesso modo della stearina; ma l'etere freddo la disciogllie in maggior proporzione. Così un misto di due grammi di questa materia e di 5 grammi d'etere formano una dissoluzione completa a + 18°. Se il misto è fatto nella proporzione di 10 parti d'etere per 2 di materia, la dissoluzione è compita a + 16° e non si turba che a + 12°.

La potassa caustica la trasforma in glicerina, ed in una massa acida in gran parte formata d'un acido fusibile a 66°.

Nuove esperienze sono necessarie a far conoscere la composizione elementare di questa materia, e per rendere perfettamente conto della natura dell'acido che forma a contatto degli alcali.

Acido olico.

Chevreul. *Ricerche sui corpi grassi*, pag. 75.

Braconnot. *Annali di chim.* t. XCIII, pag. 250.

3084. Si prepara l'acido olico decomponendo coll'acido idroclorico allungato d'acqua o con una dissoluzione d'acido tartarico, l'oleato di piombo o l'oleato di potassa che insegneremo a preparare. L'acido olico contiene spesso un po' d'acido margarico, di cui lo si spoglia, sottomettendolo ad un freddo graduato; quando l'acido margarico ha formato dei cristalli, si separano filtrando attraverso della carta. Si ripete questa operazione sino a che l'acido non somministri più cristalli anche a 0°. Se è colorato in giallo, gli si toglie la materia colorante disciogliendolo nell'alcool e precipitandolo coll'acqua.

L'acido olico puro è un olio incoloro, d'un odore e d'un sapor rancio. La sua densità è di 0, 898 a 18.° A qualche grado al di sotto di 0, si rappiglia in una massa bianca formata d'aghi. Non si discioglie sensibilmente coll'acqua e si mescola in tutte le proporzioni con l'alcool di 0, 822. Arrossa la tintura di tornasole, si unisce facilmente agli acidi margarico e stearico, e si comporta com' essi alla distillazione.

Stando al sig. Chevreul deve essere considerato come composto di:

140 at. carbonio	5350, 8	oppure	81, 09	100,00
120 at. idrogeno	748, 8		11 34	
5 at. ossigeno	500, 0		7 57	
2 at. ac. olico anid.	6599, 6		96, 70	
4 at. acqua.	225, 0		3, 30	
2 at. ac. olico idra.	6824, 6		100, 00	

Oleati. In questi sali come negli stearati, l' ossigeno dell'acido sta a quello della base:: 5: 2 quando il sale è neutro. Differiscono molto dai caratteri esterni degli stearati e dei margarati. Sono generalmente spogli della proprietà di cristallizzare, e quelli che non sono affatto insolubili sono mucilaginosi prima della disseccazione; generalmente sono fusibilissimi.

Oleato di potassa. Quando non si prepara direttamente l'oleato di potassa lo si estrae da un sapone di potassa, ricchissimo d' acido olico, come quello d' olio di lino o d' olio di canape che non contengono se non alcuni centesimi di margarato, misto all'oleato.

Si tratta questo sapone ben disseccato coll'alcool anidro a freddo, che non discioglie che l' oleato. Si evapora la dissoluzione, si riprende il residuo con la minor quantità possibile d'alcool anidro freddo per separare ancora un po'di margarato. L'oleato è allora quasi puro. Svaporando lentamente la dissoluzione alcoolica, si ottiene talvolata questo sale cristallizzato.

Si può attenersi ad altro partito per preparare l'oleato di potassa. Si discioglie il sapone nell'acqua calda, vi si aggiunge una gran quantità d'acqua, si separa col filtro il bimargarato, che si deposita accompagnato dal bistearato, se v'ha dell'acido stearico nel sapone. Si raccoglie il liquore e si satura con l' acido idroclorico la potassa divenuta libera: si allunga con molt' acqua, si filtra e si ripete un tal trattamento finchè si depone una materia

perlata coll'aggiunta d'una gran quantità d'acqua. Ad ottener l'oleato di potassa che rimane, si evapora la dissoluzione e vi si aggiunge del cloruro di potassio che separa l'oleato dall'acqua. Si lascia sgocciolar sulla carta, la si comprime e discioglie nell'alcool anidro per purificarla.

L'oleato di potassa ha un sapor amaro, e nello stesso tempo alcalino. Mescolato con due volte il suo peso di acqua, si gonfia e forma un ghiaccio trasparente. Raddoppiando questa quantità d'acqua si ottiene un liquor sciropposo, filante. Una maggior quantità non lo turba: ma sembra che dopo uno spazio di tempo abbastanza lungo depositi un suroleato mucilaginoso. La potassa caustica, od un sale insolubile, incapace di decomporre l'oleato di potassa, separa questo composto dall'acqua che lo tiene in dissoluzione. All'aria umida lentamente si gonfia assorbendo cinque parti d'acqua per tre di sale. A 50° l'alcool discioglie il suo peso d'oleato di potassa e diventa solido raffreddandosi. L'alcool carico della metà del suo peso di questo sale si turba a 12° e ritiene 46, 4. p. di sale su 100 di liquido. L'etere ne discioglie 3, 43 per 100 all'ebollizione, e non si turba col raffreddamento.

Il bioleato di potassa forma una massa gelatinosa che può essere mescolata con quindici volte il suo peso d'acqua senza essere disciolta nè decomposta. Si discioglie nell'alcool a caldo ed a freddo. La dissoluzione arrossa la tintura di tornasole, ma il liquore arrossato ripassa all'azzurro coll'aggiunta di una quantità d'acqua sufficiente, quantunque non si formi precipitato visibile.

Oleato di soda. Ha poco odore ed un sapore leggermente alcalino. L'acqua fredda ne discioglie 1/10 del suo peso. Una maggior quantità d'acqua non precipita suroleato, almeno in un breve spazio di tempo.

Oleato di barite. È insipido e insolubile nell'acqua. L'alcool bollente ne discioglie una piccola quantità. Si discioglie nell'acido olico.

Oleato di magnesio. Forma grani bianchi semitraslucidi, che si rammolliscono tra le dita.

Oleato di rame. Questo sale è verde. Il calore del sole basta a liquefarlo.

Oleati di piombo. Il sale acido è liquido a 25 gradi e forma al dissotto di questa temperatura una massa vischiosa. L'alcool ne discioglie un poco all'ebollizione, e deposita del sale neutro raffreddandosi. L'essenza di trementina e l'olio di sasso lo disciolgono, come l'oleato neutro.

L'oleato neutro di piombo ritiene dell'acqua, quando lo si prepara per via umida. Si fonde tra i 62 e 67 gradi. L'alcool e l'etere lo disciolgono lentamente a freddo, e rapidamente a caldo senza alterare la sua neutralità.

Oleone.

Bussy. *Giorn. di farm.* t. **XIX.** pag. 644.

3085. Quando si tratti l'acido olico con della calce, come i due precedenti, si ottiene pure il carbonato di calce per residuo; ma il prodotto distillato consiste in una materia liquida, che non lascia depositare che delle tracce di sostanza solida. Questa materia è niente affatto acida; non è saponificabile, e sembrerebbe stare all'acido olico come vi stanno il margarone e le stearone. La difficoltà di ottenere dell'acido olico puro e di isolare completamente l'oleone degli altri prodotti liquidi che può dare la distillazione, non ci permise sin qui, di determinare coll'esperienza la sua composizione e i suoi rapporti coll'acido da cui proviene. Ma per analogia si ha diritto di considerarlo meno acido olico, che acido carbonico; e se si ammette pella composizione dell'acido olico la formola $C^{140}\ I^{120}\ O^{5}$, quella dell'oleone sarà $C^{146}\ I^{120}\ O - C^{140}\ O^{5} = C^{6}\ I^{120}\ O^{4}$.

Elaidina.

F. Boudet. *Ann. di chim. e di fis.*, t. L. p. 391.

3086. In questi ultimi anni il signor Poutet farmacista a Marsiglia, cercando mezzo opportuno a distinguere gli olii di olivo e di grani, trovò che il nitrato di mercurio godeva la proprietà di solidificare l'olio d'oliva molto più prontamente degli olii di grani. Il metodo di esperimento sugli olii, che basa su questa proprietà, sarà descritto più tardi. Pel momento faremo conoscere la natura dei corpi che si producono in questa reazione. Secondo il signor Felice Boudet, il nitrato di mercurio agisce in ragione dell'acido nitroso che racchiude, il che gli ha concesso di sostituire l'acido nitroso medesimo al nitrato di mercurio, nella preparazione di questi nuovi corpi, di cui riconobbe pel primo la natura.

Quando si mette dell'olio d'oliva in una fiala e vi si aggiungono tre centesimi del suo peso d'acido nitroso misto con nove centesimi d'acido nitrico a 38 gradi, e che si agita il miscuglio di tempo in tempo, l'olio è talmente solidificato, nel termine di 70 minuti, che resta, capovolto, immobile nel fiasco. Diminuendo la dose

d'acido, occorre maggior tempo per produrre questo effetto. Ma 1/200 d'acido nitroso, basta, per determinarlo in sette od otto ore.

Gli olii di lino, di canape, di noce, di papavero, di faggiuola non sono solidificati da un cinquantesimo di acido nitroso mescolato di tre cinquantesimi d'acido nitrico. Gli olii di oliva, di mandorle amare, di mandorle dolci, di nocciuole, di noci d'acaia, si solidificano più o meno rapidamente e formano il medesimo prodotto, vale a dire un corpo grasso di una nuova specie, che il signor Felice Boudet indica sotto il nome di *elaidina*.

L'olio di ricino si solidifica egualmente, ma dà un prodotto distinto, che verrà studiato più in avanti.

L'olio di colza non è stato studiato.

Questi olii solidi sono bianchi o giallastri, secondo che si è fatto uso di acido iponitrico o di nitrato di mercurio. Nei due casi, il loro odore è quello della pomata di cedro, e nel termine d'alcuni giorni, la loro superficie presenta una specie di efflorescenza d'una bianchezza perfetta, e molto piu leggiera che la massa. L'alcool, a 36 gradi, li discioglie in piccolissima quantità, ma toglie loro facilmente la materia gialla che li colora. Non alterano la carta turchina di tornasole, quando si sieno formati sotto l'influenza dell'acido iponitrico; ma quando risultano dall'azione del nitrato di mercurio, sono leggermente acidi, e presentano alcune particolarità dovute ai composti, che accompagnano l'acido iponitrico in questo reattivo.

Le quali proprietà sono comuni alle quattro specie che noi abbiamo citate. Quanto a quelle che verremo descrivendo, non furono avverate che nell'olio di oliva. Pure, per analogia, si ponno attribuire egualmente agli olii di mandorle dolci, di nocciuole e di noci d'acaia.

Il calore dell'olio d'oliva solidificato dal nitrato di mercurio, dapprima giallo, diventa grigiastro. L'olio d'olivo solidificato, e riscaldato con l'alcool perde il color giallo e diventa bianchissimo. Compresso in una carta senza colla, questa gli toglie una piccolissima porzione di materia oleosa e lascia l'elaidina.

3087. L'elaidina pura non è colorata nè dalla potassa nè dall'ammoniaca, nè dall'idrosolfato d'ammoniaca il che prova come il calore sviluppato da questi reattivi nell'elaidina gialla non appartenga alla stessa materia grassa, ma bensì alla gialla che l'accompagna e di cui l'alcool la spoglia; si fonde a 36° cent., e si discioglie in

tutte le proporzioni nell' etere solforico. Ma non così dell'alcool a 0, 897 di densità bollente, perchè non ne occorrono meno di 200 parti per disciogliere una parte d'elaidina. Col raffreddamento la dissoluzione la turba senza cristallizzarsi.

Se si trattano a caldo, quattro parti di elaidina con una parte di potassa o di soda caustica e due parti d'acqua, la saponificazione si opera facilmente, senza presentare alcun notevole fenomeno; si forma della glicerina e una materia grassa acida che si unisce alla potassa od alla soda.

Il sapone per tal modo ottenuto è solubile nell'acqua, soprattutto a caldo, ma per poco che la sua dissoluzione sia concentrata si rappiglia in massa trasparente col raffreddamento. Inoltre questa dissoluzione acquosa spumeggia agitata, e se vi si aggiunge una quantità sufficiente di sal marino, il sapone in parte decomposto si separa dal liquido e si riunisce alla superficie.

L'acido idroclorico lo decompone facilmente a caldo e mette in libertà una materia grassa acida che si presenta prima sotto forma d' un olio fluido; ma che si congela col raffreddamento in una massa solida e cristallina.

Quest'acido che differisce da tutti gli acidi grassi conosciuti ha ricevuto il nome d'acido elaidico. Si forma pure nella saponificazione dell' elaidina d'olio d'olivo, di mandorle dolci, di nocciuole o di noci d'acaia.

Al pari della stessa elaidina, l'acido elaidico non si ottiene immediatamente col suo punto di fusione caratteristico, quando non è preparato coll'elaidina pura. Fonde ordinariamente a 5 o 6° troppo basso, ma la quantità di materia oleosa che questa differenza vi suppone è sì debole che si può trascurarla.

L'elaidina, riscaldata rapidamente in una storta di vetro entra ben presto in ebollizione. Un odor vivo e penetrante si fa sentire: si sviluppano dei gaz e si raccoglie nel recipiente un prodotto liquido che forma poco a poco la metà del volume dell' elaidina adoperata, e che col raffreddamento si rappiglia in massa di consistenza butirosa.

Questo prodotto contiene dell'acqua, dell'acido acetico, un olio volatile odoroso, un liquido oleoso empireumatico, ed è suo carattere principale contenere l'acido elaidico.

Si separa quest'acido dalle altre sostanze che l'accompagnano, coll' aiuto di lavature ad acqua calda, della

pressione tra fogli di carta asciugarina, delle dissoluzioni e delle cristallizzazioni successive nell' alcool. Condotto allo stato di purezza, presenta le stesse proprietà dell'acido elaidico ottenuto coll' azione degli alcali sull'elaidina.

Gli ultimi prodotti della distillazione son molto analoghi al primo; pure se ne distinguono essenzialmente in ciò che presentano un color bruno più carico, e non contengono più acido elaidico, almeno in quantità sensibile, e vi si trova in quella vece un altro acido cristallizzabile in piccoli aghi solubili nell' acqua, da cui l'acetato di piombo lo precipita, e dotato di tutti i caratteri dell'acido sebico. Finalmente trovasi in fondo del matraccio un leggero residuo carbonoso.

Acido Elaidico.

F. Boudet. *Ann. di chim. e fis.*, tom. L, pag. 406.

3088. L'acido elaidico fonde a 44 gradi; quando è fuso si unisce in tutte le proporzioni coll' etere e l'alcool. Cristallizza disciolto in quest'ultimo veicolo, in pagliuzze più brillanti di tutti gli acidi grassi precedenti. Passa alla distillazione senza che la maggior parte sia alterata. I carbonati alcalini sono completamente decomposti da quest'acido.

Dalle esperienze del signor Boudet, 100 p. d' acido elaidico anidro sarebbero combinate nell' acido idratato con 2, 73 parti d'acqua, che contengono 2, 338 p. di ossigeno, e nei sali neutri con una quantità d'ossido racchiudente 2, 935 d'ossigeno.

Elaidati. Il signor Boudet ottiene gli elaidati neutri di potassa e di soda, facendo riscaldare l'acido elaidico con una dissoluzione di carbonato di queste basi in eccesso, evaporando a secco, e trattando il residuo coll'alcool caldo che non discioglie che l'elaidato. Colle dissoluzioni degli elaidati di potassa e di soda nell'acqua, si ottengono gli altri elaidati con doppia decomposizione.

Elaidato di soda. Cristallizza nell' alcool in pagliuzze più leggere e più brillanti dell'acido, si separa dalla sua dissoluzione acquosa fatta a caldo in aghi argentati, con una regolata evaporazione. Quando si diluisce la dissoluzione in una quantità d'acqua grandissima, si turba, diventa alcalina e depone pagliuzze cristalline di bi-elaidato.

L'elaidato di potassa cristallizza in aghi leggeri e brillanti. Deve presentare le stesse reazioni di quello di soda.

L'elaidato di magnesio non par solubile nell'acqua e si discioglie un po' nell'alcool.

L'elaidato di piombo è un po' più solubile nell'alcool ed insolubile nell'acqua.

L'elaidato di mercurio è un po' solubile nell'etere.

Acido margaritico.

Bussy e Lecanu. *Giorn. di farm.*, t. XIII, p. 57.

3089. I prodotti descritti appartengono alla maggior parte degli olii o grassi conosciuti. Ve ne sono altri di minore importanza che si formano trattando coi processi analoghi l'olio di ricino che per tal genere di reazioni, come per le sue proprietà, si classifica a parte nella gran famiglia dei corpi grassi. Noi descriveremo il metodo adoperato per preparare i diversi acidi provenienti dall'olio di ricino.

Si saponificano 8 parti d'olio di ricino con 2 d'idrato di potassa disciolte in quattro parti d'acqua. Riscaldando questo miscuglio, lo si riduce in pochi minuti allo stato d'una massa vischiosa e trasparente compiutamente solubile nell'acqua. Questo sapone possiede un sapore estremamente amaro, che gli deriva forse dall'essere unito con una resina molto acre ottenuta dal signor Soubeiran. Precipita col cloruro di calcio la dissoluzione di sapone di potassa e discioglie il sapone di calce nell'alcool bollente. Lasciando raffreddare il liquore deposita una parte di questo sapone evaporandola a secco dopo aver filtrato e trattando finalmente il residuo coll'etere, quello non discioglie che la resina; in questo sapone i signori Bussy e Lecanu han trovato 3 acidi grassi diversi che si ottengono misti saturando la base coll'acido idroclorico, e si otterrebbero evidentemente più puri servendosi del sapone calcare spogliato di resina in cambio del sapone di potassa.

Il misto di questi 3 acidi forma un olio giallo rossastro che alla temperatura di 18 o 15 gradi depone una materia solida in piccolissima quantità, cioè l'acido margaritico. Lo si comprime fra raddoppiamenti di carta, lo si discioglie nell'alcool bollente, e cristallizza col raffreddamento in iscaglie come di madreperla.

L'acido margaritico entra in fusione ad una temperatura un po' più alta dei 130 gradi, e si decompone parzialmente alla distillazione.

Le combinazioni dell'acido margaritico colle basi rassomigliano molto ai sali degli acidi procedenti. Il margaritato di magnesio è insolubile nell'alcool?

I signori Bussy e Lecanu trovarono nell' olio margaritico idratato, 70, 5 carbonio, 10, 91 idrogeno 18, 59 ossigeno.

Acido Ricinico.

Bussy e Lecanu. *Giorn. di farm.*, t. XIX, pag. 57.

3090. L'acido ricinico fonde a 22 gradi e distilla ad una temperatura un poco più alta. È solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere; le sue dissoluzioni arrossano fortemente la tintura di tornasole. A 12 gradi una parte d'alcool ne discioglie 3 d'acido ricinico. Il liquido è turbato dall'acqua, ma si rischiara alla temperatura dell'ebollizione, a meno che la quantità d'acqua aggiunta non sia considerevolissima.

Per ottenerlo si distilla la materia oleosa che rimane dopo la separazione dei cristalli d'acido stearoricinico, sino a che il terzo del liquido sia passato. Il prodotto distillato segnatamente consiste in acido ricinico; ma è ancor misto d'acido elaiodico, dal quale lo si sbarazza comprimendolo tra raddoppiamenti di carta asciugarina. Il primo rimane sotto forma di una massa perlata

L'acido ricinico idratato è composto di 73, 59 carbonio, 9, 86 idrogeno e 16, 58 ossigeno.

Ricinati. I ricinati di potassa, di soda e d'ammoniaca sono solubili nell'acqua e nell'alcool, la loro dissoluzione acquosa produce precipitati caseiformi coi cloruri di calcio e di magnesio.

Il ricinato di magnesio è solubile nell'alcool che lo abbandona sotto forma di aghi color madreperla. Può anche disciogliersi con un eccesso di base e la dissoluzione esercita allora sui colori vegetabili una reazione alcalina.

I ricinati di piombo neutro e basico si disciolgono parimente nell'alcool.

Acido Elaiodico.

3091. Bussy e Lecanu ottengono quest'acido facendo bollir con dell'alcool la carte asciugarine adoperate nella preparazione dell'acido ricinico. L'acido elaiodico rimane dopo l'evaporazione dell'alcool sotto forma d'un olio giallo, di debole odore ed acre sapore. Non si congela che ad un freddo di parecchi gradi al di sotto di 0°. È insolubile nell'acqua e si mescola in tutte le proporzioni con l'alcool.

L'acido elaiodico forma col magnesio e l'ossido di piombo sali solubili nell'alcool, proprietà che sembra comune con altri suoi sali.

Palmina.

3092. L'olio di ricino differisce sotto tanti rispetti dagli olii grassi comuni che non si potrebbe confondere con essi. La sua distillazione a cagion d'esempio presenta alcuni fenomeni degni d'essere menzionati. Progredisce come al solito sino a che il terzo dell'olio non sia passato, e dà così alcuni gas ed un prodotto liquido contenente un olio volatile, dell'acido acetico, dell'acido ricinico, dell'acido elaiodico, ma nessun acido margaritico. Passato il terzo dell'olio, il residuo si gonfia ad un tratto, ed empie la storta ed arriva anche nel recipiente sotto forma d'una materia gialla spugnosa ed elastica. Perciò dobbiamo in quest'olio aspettarci effetti particolari dalla parte dell'acido iponitrico il che per lo appunto accade.

Trattandosi di far agire sull'olio di ricino il nitrato acido di mercurio, o l'acido iponitrico, nelle proporzioni per l'olio d'oliva indicate, si trasforma in una massa solida d'un'apparenza analoga a quella della cera. La solidificazione dell'olio di ricino è otto volte più lenta di quella dell'olio d'oliva.

Dopo l'aggiunta del reattivo l'olio di ricino si colora in giallo dorato, riman liquido parecchie ore, ed anche parecchi giorni, seguendo la proporzione dell'acido iponitrico; in fine si offusca e si addensa a poco a poco sino a che sia trasformato in una massa gialla translucida, cerosa e striata che consiste essenzialmente in *palmina*. Questa solidificazione si effettua in sette, venti o sessanta ore, e ancora di più, secondo che si è fatto uso di 1/20, 1/86, 1/200 o d'una proporzione ancora più debole di acido iponitrico.

Se la proporzione d'acido è più forte e ascende per esempio, al terzo o alla metà del peso dell'olio, il miscuglio è accompagnato da un grande sviluppo di calore, la temperatura ascende a 50 o 60 gradi, una viva efferveseenza si manifesta, l'olio perde la sua trasparenza, e diventa e rimane vischioso.

La palmina è colorata in giallo, quando è stata preparata con dell'acido iponitrico, ma quando sia pura è interamente bianca. Offre allora una frattura cerosa e la temperatura del punto di sua fusione ascende sino a 66 gradi. Talvolta la palmina diviene, nel termine di parecchi mesi, dura e fragile come il vetro, e presenta un'apparenza del tutto resinosa. Spande un odore che rassomiglia a quello dell'olio volatile che si incontra tra i

prodotti della distillazione dell'olio di ricino. Quest' odore diviene più sensibile quando si fa bollire la palmina con dell'acqua, e si può parimenti, facendo l'operazione in una storta, raccogliere un'acqua distillata aromatica, ma nessuna traccia d'olio essenziale. È solubilissima nell'alcool e nell'etere. Alla temperatura di 30 gradi, 100 parti d'alcool a 36 gradi, disciolgono 50 parti di palmina; è molto più solubile nell'alcool bollente, e pel raffreddamento si deposita sotto forma di piccoli grani opachi, che non offrono alcuna apparenza cristallina. Infine, quando questo è in fusione, l'etere la discioglie in tutte le proporzioni.

Se si tratta la palmina con una dissoluzione di potassa concentrata e bollente, spande fortemente l'odore d'olio volatile che la caratterizza e si saponifica con facilità, più lentamente però dello stesso olio di ricino. Si forma glicerina e un composto particolare analogo ai saponi ordinarii e solubile nell'alcool e nell'acqua. La sua dissoluzione acquosa spumeggia agitata, e quando vi si aggiunga conveniente quantità di sale marino, il sapone, in parte decomposto, si rappiglia tutto intiero alla superficie del liquido, di modo tale che questo non è più turbato dall'acido idroclorico.

Se dopo aver fatto disciogliere questo sapone a caldo, in una grande quantità d'acqua, vi si versa un eccesso d'acido idroclorico, si decompone e fornisce una materia grassa acida, che si rappiglia in massa cristallina pel raffreddamento: è l'acido palmico.

Quando si riscalda la palmina in una storta di vetro fonde tosto, aumenta di volume ed entra in ebollizione; sviluppansi dei gaz, del vapore d'acqua, ed un olio brunastro liquido alla temperatura ordinaria, esalante un forte odore d'olio volatile, e rappresentante presso poco la metà dell'olio impiegato. Arrivata a questo punto la distillazione si arresta, il residuo non distillato si gonfia tutto a un tratto, senza che sia possibile opporvisi, e riempie tutta la capacità e il collo della storta. Questa materia in apparenza resinosa, offre la più grande analogia con quella che si produce nel tempo stesso, e nella maniera medesima durante la distillazione dell'olio di ricino; soltanto invece di presentare il bel colore giallo dorato che appartiene a quest'ultima, è di un rosso bruno carico.

Il prodotto della distillazione è liquida alla temperatura ordinaria, e forma circa la metà del peso della pal-

mina adoperata. Distillato di nuovo coll'acqua, fornisce presso a poco il terzo del suo peso d'olio volatile odorifero, e lascia per residuo, un olio fisso, acidissimo, solubile in ogni proporzione nell'alcool, nell'acqua di potassa debole, è liquido alla temperatura zero.

Quest'olio essendo triturato a freddo con un decimo del suo peso di magnesio calcinata, la combinazione si effettua rapidamente; si sviluppa del calore, la massa si addensa e divien dura, fragile e trasparente. Questa combinazione magnesiaca si discioglie facilmente nell'alcool, coll'aiuto del quale, si suddivide in due parti una più solubile dell'altra.

La parte meno solubile, decomposta dall'acido zolforico allungato, fornisce una materia oleosa che rimane ancora liquido alla temperatura di zero gradi. Essa si coagula leggermente e presenta alquanta materia solida, ma in sì debole quantità, che appena forma una parte calcolabile del peso della palmina di cui è il prodotto.

Pertanto quantunque sotto l'influenza degli alcali la palmina si trasformi immediatamente in acido palmico fusibile a 50 gradi, e quantunque quest'acido medesimo distilli in gran parte senza alterazione, sembra cosa certa che colla distillazione, la palmina non dia acido palmico. Uno studio più profondo dell'acido formato dalla distillazione della palmina, sarebbe necessario. Forse è identico coll'acido elaiodico.

Acido Palmico.

3093. Si prepara l'acido palmico col mezzo della palmina, nel modo stesso che l'acido elaidico col mezzo dell'elaidina. È molto più difficile ottenerlo cristallizzato, e sovente la sua dissoluzione alcoolica si separa in un liquore oleoso che viene a galleggiare e che si fissa mentre la dissoluzione posta al disotto presenta cristalli più o meno regolari.

Forma aghi setosi, entra in fusione a 50 gradi, e a questa temperatura si mescola all'alcool e all'etere in tutte le proporzioni. Passa in parte senza decomporsi alla distillazione, e la porzione che si decompone dà una materia oleosa empireumatica, lascia un residuo di carbone, e sparge odore che si manifesta nella distillazione dell'olio di ricino.

Hannovi 3, 5 p. d'ossigeno per 100 p. d'acido nell'acqua dell'acido palmico idratato, com'anche nella base dei palmati neutri.

Palmati. Si preparano questi sali come gli elaidati.

Il palmato di soda neutra ha una reazione alcalina sui colori vegetali; la sua dissoluzione alcoolica fatta a caldo, si rappiglia in massa col raffreddamento, senza dare cristalli; la sua dissoluzione acquea non ne dà di più. Una gran quantità d'acqua lo decompone e forma un bi-sale solubile nell'alcool e cristallizzabile in aghi.

Il palmato di magnesio è solubile nell'alcool, massime a caldo, e si deposita col raffreddamento in lastrine fusibili al dissotto di 100 gradi.

Il palmato di rame è di un bel color verde, e si discioglie alquanto all'alcool bollente. Ma l'azione di questo, prolungata per alcun tempo, finisce col trasformarlo in acido, che si discioglie, ed in ossido bruno che si precipita.

Il palmato di piombo si discioglie facilmente nell'alcool bollente. La dissoluzione saturata si rappiglia in un ghiaccio trasparente. La dissoluzione allungata deposita aghi setosi.

Il palmato d'argento è insolubile nell'acqua e nell'alcool; e solubile nell'ammoniaca.

Acido Roccellico.

3094. Quest'acido è solido; quando venga fuso si rappiglia a 122 gradi in una massa cristallina. È insolubile nell'acqua calda o fredda. Si discioglie in meno del doppio del suo peso d'alcool bollente, e cristallizza durante il raffreddamento in aghi corti. È parimenti solubilissimo nell'etere, e se ne separa allo stato di cristalli, che sotto il microscopio si riconoscono per tavolette quadrate le quali alla fusione non lasciono acqua; l'acido roccellico si decompone almeno in parte colla distillazione. Prende fuoco a una temperatura sufficientemente elevata, e brucia alla maniera dei grassi.

L'acido roccellico è stato scoperto dal signor Heeren nella *roccella tinctoria*. Per procurarselo si opera su questo lichene con dell'ammoniaca concentrata, si allunga la dissoluzione, e vi si mischia una dissoluzione di cloruro di calcio; si cava il precipitato che si forma e si decompone coll'acido idroclorico.

Stando all'analisi di Liebig, quest'acido sarebbe formato di

34 at. carbonio —	1299, 48	oppure	68, 42
32 at. idrogeno —	199, 68		10, 53
4 at. ossigeno —	400, 00		21, 05
1 at. ac. roc. anid.	1899, 16		100, 00

Liebig è di parere che sia composto di

32 at. carbonio —	1223, 04	oppure	67, 60
32 at. idrogeno —	187, 50		10, 35
4 at. ossigeno —	400, 00		22, 05
1 at. acido	1811, 82		100, 00

Può conchiudersi che quest' analisi vuol essere provata, e che non potrebbe considerarsi, come definitiva.

Roccellati. Questi sali han molta analogia coi saponi. Le dissoluzioni di roccellati di potassa e d'ammoniaca spumeggiano agitate. L'acido roccellico contiene una quantità d'ossigeno quattro volte maggiore della quantità di base che neutralizza.

Roccellato di potassa. Questo sale cristallizza in laminette, ed è solubile nell' acqua.

Roccellato di calce. Forma un precipitato bianco, insolubile nell'acqua. Non pare possa ammettere un eccesso di base.

Acido esculico.

FREMY. *Osservazioni inedite.*

3095. Trattando i marroni d'ipocastani d'India polverizzati coll'alcool a 36° si ottiene colla evaporazione una materia vischiosa leggermente colorata in giallo, che si depone talvolta in fiocchi nell' alcool, la quale materia rassomiglia molto a quella cavata da Bussy dalla saponaria di Egitto, da lui chiamata saponina.

Fremy notò che con un semplicissimo trattamento potensi produrre dall' una e dall' altra di queste saponine un acido particolare. Esistono però tra la saponina dei marroni d'India e quella della saponaria, differenze per altro poco sensibili.

Se trattasi la saponina di marrone o quella della saponaria cogli acidi a freddo non si ottiene nulla, ma quando si porta il liquore ad una temperatura di 90 a 100° all'istante medesimo precipitasi una materia bianca; ed è l'acido esculico.

La saponina di marroni d'India, trattata colla po-

tassa in eccesso bollente, dà una combinazione di materia colorante con la potassa e produce in pari tempo dell'acido esculico che si combina coll'alcali. La combinazione della materia colorante con la potassa è insolubile nell'alcool debole, ma l'esculato di potassa è solubile. Trattando questo esculato di potassa con un acido a freddo, all'istante medesimo si precipita l'acido esculico.

L'acido esculico è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e si deposita da questa dissoluzione in grani cristallini.

Colla distillazione secca non dà origine ad alcun prodotto particolare. Si discioglie nell'acido nitrico a caldo, sviluppa dell'acido nitroso e si trasforma in una resina gialla. La quantità d'acido nitrico che riman sempre in questa resina non permette di cogliere la relazione che può passare tra la sua composizione e quella dell'acido esculico. Questa resina ben si discioglie nella potassa, ma precipitata da questa dissoluzione da un acido, ritiene ancor dell'azoto.

L'analisi dell'acido esculico ha dato per sua composizione

104 at. carbonio	3947, 8	o	58, 16
92 at. idrogeno	575, 0		8, 27
24 at. ossigeno	2400, 0		34, 54
1 at. ac. esculico	6949, 8		100, 00

Vedesi che la saturabilità dell'acido esculico è debolissima, il che si accorda con tutte le sue proprietà, perchè gli esculati sono decomposti dall'acido carbonico il che prova una piccolissima affinità con le basi.

Gli esculati di potassa, di soda e d'ammoniaca sono troppo solubili nell'acqua per cristallizzarsi; la fanno rappigliar in ghiaccio. Sono insolubili nell'alcool a 40° e cristallizzano in pagliuzze color madreperla nell'alcool a 20°: sono sali acidi. Gli altri esculati sono tutti insolubili nell'acqua, ma tutti si ridisciolgono ed alcuni cristallizzano nell'alcool debolissimo.

L'acido esculico e la saponina han qualche rapporto con una sostanza che incontrasi nella salsapariglia di cui parleremo altrove, sotto il nome di *salsaparina*.

Saponina.

Bussy. *Giorn. di farmacia*, tom. XIX, pag. 1.

3096. Questa sostanza è ancor più conosciuta: le assegneremmo difficilmente un posto sistematico: il che ne induce a descriverla insieme coll'acido al quale dà ori-

gine. Bussy l'ha estratta dalla saponaria d'Egitto che si riguarda come radice del *gypsophila struthium*: Bucholz aveva ottenuto qualche cosa di somigliante dalla saponaria officinale ed i signori Henry e Boutron aveano trovata la stessa materia nella scorza della *quillaia saponaria*. Finalmente Fremy la trovò nel marrone d'India. Può darsi dunque che la saponina sia molto diffusa nel regno vegetale.

Ad ottenerla Bussy tratta la saponaria d'Egitto polverizzata con l'alcool bollente a 36°. Dopo alcuni minuti di ebollizione si filtra e la si lascia raffreddare. La saponina si precipita in parte e vien raccolta passando il liquore attraverso d'un pannolino. Si ripete questo trattamento sino allo esaurimento della radice. L'alcool che rimane in fine, essendo svaporato, somministra un estratto che si tratta come la radice, e che dà una nuova quantità di saponina.

Questa materia è bianca, incristallizzabile, friabile, di sapor acre, piccante, persistentissima. In polvere fina è fortemente sternutatoria. È solubile nell'acqua in ogni proporzione: la sua dissoluzione torbida sul principio, finisce con acquistare trasparenza, coll'aiuto di qualche filtrazione. Spuma fortemente agitata, quand'anche non racchiuda se non un millesimo del suo peso di saponina.

A peso eguale non forma una mucilaggine densa come la gomma. Svaporata a secco la sua dissoluzione lascia una vernice brillante, facile a staccarsi e riducibile in polvere.

L'alcool a tutti i gradi discioglie la saponina; ma mentre l'alcool debole se ne carica in ogni proporzione, l'alcool puro e bollente non ne prende che un cinquecentesimo.

L'etere è senza azione su di essa. La libera dai corpi grassi accidentali o sia che la sua azione sia applicata sulla stessa radice, ossia che la si faccia operare sulla saponina.

Colla distillazione si gonfia, annerisce e dà olio empireumatico acido. All'aria arde gonfiandosi, e spandendo un odor aromatico.

Stando a Fremy gli acidi bollenti lo convertono in acido esculico. L'acido nitrico, dice Bussy, l'attacca alla ebollizione con sviluppo di vapori rutilanti e con formazione d'una resina gialla, d'acido mucico ed acido ossalico.

Avvisa Fremy che gli alcali bollenti la cambino in esculato di potassa. Gli alcali deboli non hanno azione su di essa a freddo, dice Bussy, il quale notò come l'acqua di barite formi un precipitato bianco nelle dissoluzioni concentrate di saponina.

L'acetato neutro di piombo non turba la sua dissoluzione, ma il sotto acetato dà un precipitato bianco, coagulato, che si discioglie in un eccesso di saponina.

Stando all'analisi del signor Bussy può rappresentarsi la saponina con

104 at. carbonio	3974, 8	oppure	51, 3
92 at. idrogeno	575, 0		7, 4
32 at. ossigeno	3200, 0		41, 3
	7749, 8		100, 0

Ma, analizzando la più neutra combinazione d'ossido di piombo e di saponina ottenuta versando con precauzione il sottoacetato in una dissoluzione di saponina, il signor Bussy trovò che racchiudeva 72, 8 di saponina e 72, 2 d'ossido di piombo per 100, il che porta il peso atomistico della saponina a 3730.

Siccome ognun vede che questo numero è la metà del precedente, son portato a pensare che le formole seguenti sarebbero preferibili, tanto per l'acido esculico, quanto per la saponina.

Saponina . . . . $= C^{52} I^{46} O^{6}$

Acido esculico . . $= C^{52} I^{46} O^{12}$

Gli esculati considerati come neutri da Fremy sarebbero bisali.

CAPITOLO VI.

ACIDI TERNARII FISSI.

3097. Gli acidi che abbiamo raccolti in quest'ultimo capitolo non sono volatili nè all'aria libera nè nel vuoto. Si decompongono generalmente col calore dando origine a nuovi acidi che diciamo pirogenati e che sono volatili e più stabili di quelli che li hanno prodotti. Riscaldati con un eccesso di potassa idratata, si convertono in ossalato ed acetato di potassa.

Tutti questi acidi sono solidi, solubili nell'acqua, in generale, e cristallizzabili. Sono tutti poveri d'idrogeno, ed in generale al contrario ricchi d'ossigeno.

Molti tra essi esistono in una gran varietà di frutta,

e meritano qualche attenzione per l'importanza del loro consumo.

Ecco la lista degli acidi e quella dei loro derivati.

Acido tartarico	Acido tannico
—— paratartarico	—— gallico
—— pirotartarico	—— pirogallico
——	—— ellagico
—— citrico	—— matagallico
—— pirocitrico	——
—— malico	—— chinico
—— maleico	—— pirochinico
—— paramaleico	——
——	—— ossalidrico
—— meconico	—— pettico
—— piromeconico	—— ulmico, ec.
—— metameconico	——

Acido tartarico.

LOWITZ. *Ann. di chim.*, t. XXXIV, p. 177.

THENARD. *Ann. di chim.*, tom. XXXVIII, pag. 30.

DESTOUCHES. *Ann. di chim.*, t. LXI, p. 180 e t. LXII, pag. 39.

HENRY. *Ann. di chim.*, tom. LXXII, pag. 309.

FIGUIER. *Ann. di chim.*, tom. LXXXI, pag. 198.

FABRONI. *Ann. di chim. e di fisica*, tom. XXV, p. 9.

E. ROSE. *Ann. di chim. e di fis.* t. XXIII, pag. 356.

GAY-LUSSAC. *Ann. di chim. e di fis.*, t. III, p. 281.

ROBIQUET. *Gior. di farm.*, tom. IX, pag. 330.

SOUBEIRAN. *Gior. di farm.*, tom. X, pag. 395.

POUTET. *Giorn. di farm.*, tom. X, pag. 146.

DESFOSSES. *Bullettino di farmacia*, t. XV, pag. 613.

3098. L'acido tartarico trovasi in natura bene spesso allo stato libero, ma più ordinariamente allo stato di bitartarato di potassa, e talvolta di tartarato neutro di calce. Esiste in diversi frutti e segnatamente nelle uve che contengono quasi tutte del bitartarato di potassa in quantità tanto grande da poterne cavar partito per le arti. Questo sale, sendo insolubile nell'acqua carica d'una quantità un po' notabile d'alcool, si depone nei vini sotto forma cristallina, ed è accompagnata d'un po' di tartarato di calce, e d'una materia colorante. Un tal deposito forma il tartarato dei tini, donde deriva il nome dell'acido tartarico.

L' acido tartarico è formato di

8 at. carbonio	—	305, 76	oppure 36, 81	10, 000
4 at. idrogeno	—	24, 96	3, 01	
5 at. ossigeno	—	500, 00	60, 18	
1 at. ac. tar. anid.		830, 72	88, 00	100, 00
2 at. acqua		112, 48	12, 00	
1 at. ac. tartar. cristall.		943, 20		

Non v' ha per l'acido tartarico da far distinzione tra l' acido cristallizzato e l'acido disseccato; perchè non prende cristallizzandosi che due atomi d'acqua che non gli si potrebbero togliere senza combinarlo ad una base.

I cristalli d'acido tartarico sono, stando a Peclet, prismi esaedri, con le faccie parallelle a due a due e le sommità terminate da una piramide triangolare. I quattro angoli più ottusi dei prismi sono di 129° e i due altri di 102.° Le incidenze della piramide sono 102° e mezzo, 112° e 125°. Quando cristallizza lentamente, due faccie opposte si dilatano talmente che il cristallo rassomiglia ad una tavola. L'acido tartarico è inalterabile all'aria: il suo sapore è fortissimo, e la sua azione energica sulla tintura di tornasole. L'acqua ne discoglie una volta e mezza il suo peso a freddo, e il doppio del suo peso alla temperatura della ebollizione. La sua dissoluzione si decompone poco a poco all'aria libera, si copre di screziature e dà origine a dell'acido acetico. È solubile nell'alcool, ma in minor quantità. Cristallizza più regolarmente che nell'acqua.

Cento parti d'una dissoluzione d'acido tartarico racchindono quantità d'acido cristallizzato che variano con la densità del liquore nei seguenti rapporti:

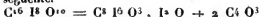
Densità.		Proporzione d'acido per 100 di differenza.
1, 008	——	1, 63
1, 023	——	5, 00
1, 040	——	9, 06
1, 068	——	14, 28
2, 080	——	17, 45
1, 109	——	22, 27
1, 120	——	24, 98
1, 122	——	25, 00
1, 155	——	30, 76
1, 160	——	32, 06
1, 174	——	32, 24
1, 200	——	39, 04

Densità.		Proporzione d'acido per 100 di differenza.
1, 208	——	40, 00
1, 240	——	46, 03
1, 274	——	51, 42
1, 280	——	52, 59
1, 320	——	58, 75
1, 360	——	64, 56

Ad una moderata temperatura, l'acido tartarico si fonde, e se si ha cura di non aumentare il calore al quale è allora sottomesso, trovasi modificato, e forma poi colla calce un sale solubile, mentre il tartarato di questa base è pressochè insolubile. Ma torna allo stato primitivo quando lo si combina con una base potente. L'acido tartarico più fortemente riscaldato, si gonfia, si decompone e spande un odore particolare analogo a quello del zuccaro d'orzo. Dà un liquido empircumatico contenente dell'acido acetico e dell'acido pirotartarico, una materia oleaginosa ed un liquor spiritoso analogo allo spirito piroacetico. Somministra pure dei gaz che sono acido carbonico, idrogeno carbonato e lascia un residuo di carbone.

L'acido tartarico si converte in acido ossalico coll'azione dell'acido nitrico. Produce dell'acido acetico con quella dell'acido fosforico: ma la reazione non è netta; il misto annerisce e somministra molto acido carbonico, acido solforoso, ed ossido di carbonio. Si converte in acido formico ed in acido carbonico sotto l'influenza di un misto d'acido solforico e di perossido di manganese.

La potassa idratata lo distrugge a 200° e lo trasforma in acetato ed in ossalato di potassa, come lo provano gli esperimenti di Gay-Lussac. La reazione si opera tutta intera tra i proprii elementi dell'acido che dà origine ad un semiatomo d'acido acetico idratato, e ad un atomo d'ossalato di potassa, come lo esprime la formola seguente.

$$C^{16}\ H^{8}\ O^{10} = C^{8}\ H^{6}\ O^{3},\ H^{2}\ O + 2\ C^{4}\ O^{3}$$

Non si sviluppano gaz durante questa reazione, che è semplicissima e solo esige una temperatura di 200°, ed una quantità di potassa doppia circa di quella che saturerebbe l'acido tartarico adoperato.

L'acido tartarico produce nell'acqua di calce, nell'acqua di barite, di stronziana, e nella dissoluzione d'acetato di piombo, dei precipitati bianchi che si ridisciolgono quando l'acido predomina. Non può decomporre

i sali racchiudenti acidi minerali, se non per formare precipitati di bitartarati. Il che per esempio accade quando si versa quest'acido nelle dissoluzioni concentrate di sale di potassa.

L'acido tartarico gode della proprietà di combinarsi con altri acidi deboli, coi quali forma composti solubilissimi. Così discioglie l'acido titanico e forma coll'acido borico una combinazione deliquescente, ma che l'influenza di questo sale in molta quantità basta a distruggere.

3099. Dal bitartarato di potassa, che dicesi pure cremor di tartaro, o tartaro purificato, si estrae l'acido tartarico, come pure tutte le sue combinazioni.

Si riscalda dell'acqua in un bacino, e vi si proietta circa una parte di cremor di tartaro polverizzato per dieci parti d'acqua. Si spande poi uniformemeute nel liquido della creta che si fa cadere per mezzo d'uno staccio che la contiene e si agita con una spatola di legno. Si produce una viva effervescenza dovuta allo sviluppo d'acido carbonico e si aggiunge della creta sino a che dura. Occorre 1 parte per 4 parti di cremor di tartaro. Si precipita del tartarato di calce e la potassa rimane allo stato di tartarato neutro. Per decomporlo si adopera il cloruro di calcio. Il precipitato è lavato e trattato con l'acido solforico diluito che si impadronisce della calce e mette l'acido tartarico in libertà.

Desfosses ha cercato rendere questa preparazione più economica. Prende un atomo di cremor di tartaro disciolto nell'acqua bollente, e aggiunge un atomo di creta da cui risulta un atomo di tartarato di calce che si depone ed un atomo di tartarato di potassa che rimane disciolto.

Il tartarato di calce raccolto è posto in contatto con un atomo d'acido solforico. Si fa per tal modo un atomo di solfato di calce, ed un atomo di acido tartarico che diventa libero. Si lava il misto per ritirarne tutto l'acido tartarico.

Si pone allora a contatto il tartarato neutro di potassa e il solfato di calce risultante da queste due operazioni, e si fa bollire il tutto per qualche istante. Risulta dal solfato di potassa e dal tartarato di calce. Si lava quest'ultimo e lo si decompone a sua volta con un atomo d'acido solforico.

Si riuniscono le dissoluzioni d'acido tartarico e si fanno evaporare.

L'acido tartarico non cristallizza se non quando la dissoluzione segna dai 36 ai 38° dell'areometro e presenta

allora una grande vischiosità. La cristallizzazione si effettua meglio in una stufa che a freddo. Si purifica l'acido con parecchie cristallizzazioni. Le prime danno cristalli più distinti e più voluminosi. L'uso d'una piccola quantità di carbone animale rende l'acido tartarico più facile ad ottenersi nello stato di luminosa bianchezza in cui vedesi in commercio. Bisogna adoperare il carbone animale lavato coll'acido idroclorico.

Può adoperarsi nei laboratoi, il tartarato di piombo per estrarne l'acido trattandolo al gaz idrogeno solforato.

L'acido tartarico è adoperato nelle manifatture delle tele inverniciate. È sostituito all'acido nitrico per far limonate fittizie e serve talvolta in medicina. Lo si adopera nelle ricerche di laboratorio, per scoprire i sali di potassa che precipita allo stato di bitartarato, per poco che sieno concentrati, sia per impedire la precipitazione di certi ossidi, e tra gli altri di quello d'antimonio come pure quello dell'acido titanico.

3100. *Tartarati.* Gli ossidi metallici esigono per la loro saturazione una quantità d'acido tartarico che contiene il quintuplo dell'ossigeno della base. Quasi sempre questa quantità d'acido è doppia nei tartarati acidi. I tartarati hanno una grande tendenza a combinarsi tra loro per formar sali doppii. Questi tartarati doppii sono neutri o basici, e quasi tutti solubili, quando la potassa o la soda ne fanno parte. Sembrano poter contenere nella loro composizione parecchie porzioni di base in eccesso; ma nei tartarati doppii basici, che si formano con maggior facilità e che di più si conoscono, l'ossigeno riunito nelle due basi sta a quello dell'acido : : 2 : 5.

I tartarati di potassa, di soda, e d'ammoniaca sono molto meno solubili quando son acidi che quando son neutri. Gli altri acquistano solubilità con un eccesso d'acido. Gli ossidi fortemente basici formano tartarati poco o nulla solubili nell'acqua. L'acido tartarico forma in quella vece sali doppi solubilissimi con gli ossidi indifferenti ed anche degli ossidi acidi.

L'acido borico e il borace aumentano di molto la solubità del tartarato di potassa. Esercitano una somigliante influenza su quello di soda e forse sovr'altri tartarati.

I tartarati facilmente decompongonsi al fuoco. Sviluppasi dell'idrogene carbonato, dell'acido carbonico dell'ossido di carbonio: si distilla dell'acqua con una materia oleosa, e residuano carbonati, ossidi o metalli, e carbone, secondo la natura dei tartarati adoperati. Quando il sale è con

eccesso acido, spande un odore analogo a quello del zucearo cotto, come l'acido tartarico libero, e somministra al pari d'esso un acido pirogenato; il che almeno si è veduto coi bitartarati di potassa.

Non si trova in natura che tartarato neutro di calce, tartarato di allumina e bitartarato di potassa.

Bitartarato di potassa. Si conoscevano due tartarati di potassa il sal neutro ed il sal acido. Il tartarato acido o bitartarato di potassa serve a procacciarsi l'acido tartarico e i suoi composti. Porta il nome di cremor di tartaro e adoperasi in molti usi.

Il bitartarato di potassa si depone allo stato di laminette cristalline, su le pareti dei tini ove si conservano i vini e forma pure con una piccola quantità di tartarato di calce e di feccia una crosta più o meno spessa, conosciuta sotto il nome di tartaro. Si distingue il tartaro bianco che proviene dai vini bianchi, e il tartaro rosso che deriva dai rossi. Queste due varietà differiscono poco l'una dall'altra. Purificando convenientemente il tartaro si ottiene il cremor di tartaro.

Ecco come questa operazione viene eseguita in grande a Montpellier. Dopo aver polverizzato il tartaro lo si fa bollire con acqua in vaste caldaie per due o tre ore. Si lascia raffreddare per tre giorni questa dissoluzione che somministra un deposito fangoso e dei cristalli che tappezzano le pareti del vaso. Si raccolgono e si lavano a freddo. Si fanno ridisciogliere in acqua bollente e si stemperano 4 a 5 p. 100 d'argilla e altrettanto di carbone animale nella dissoluzione. L'argilla ha per oggetto di levare la materia colorante chè forma una combinazione insolubile con la sua allumina. Questa operazione s'opera in caldaie coniche che convengono meglio per la separazione del liquore e del deposito terroso. Si lascia raffreddar la caldaia per otto ore. I cristalli che si formano nella dissoluzione raffreddata sono incolori e acquistano nuovo grado di bianchezza, quando si espongono all'aperta sopra tele per qualche giorno. Il cremor di tartaro, per tal modo preparato, contiene piccole quantità di tartarato di calce. Le acque madri servono a far nuove dissoluzioni. Si adoperano metodicamente, cioè quelle della seconda cristallizzazione tornano alla prima, e quelle della prima passano alla lavatura dei fanghi. Finalmente le ultime acque che sono assai cariche di prodotti penetrabili servono alla innaffiatura degli orti con molto vantaggio.

Il bitartarato di potassa possiede un sapore leggermente acido, cristallizza in piccoli prismi triangolari terminati da sommità diedre. Non si può togliere a questo sale la sua acqua di cristallizzazioue, senza decomporlo.

È formato di:

2 at. acido tartarico	— 1661, 44	oppure 73, 85	100
1 at. potassa	— 587, 91	26, 15	
1 at. bitartarato anidro	2249, 35	95, 24	100
2 at. acqua	112, 83	4, 76	
1 at. bitartarato di potassa	2362, 83		

Ecco la solubilità del bitartarato di potassa nell'acqua a diverse temperature.

0°	1, 0
10°	1, 2
15°	1, 3
20°	1, 4
30°	2, 0
40°	2, 0
50°	2, 6
60°	3, 5
70°	4, 8
80°	6, 8
90°	9, 5
100°	14, 0
101°, 25	15, 1

Il cremor di tartaro è frequentissimamente adoperato nella tintoria, come mordente, o solo, o commisto all'allume. Solo o misto al borace è amministrato come purgante. Aggiuntogli borace ed acido borico si arriva a procacciargli una notevole solubilità che ha fatto dare a questo medicamento il nome di *tartaro* solubile. Nei laboratoi lo si calcina col nitro per procurarsi del carbonato di potassa puro. Il prodotto della decomposizione a fuoco di una parte di tartaro e 2. p. di nitro porta il nome di flusso bianco, e consiste essenzialmente in carbonato di potassa. Quel che deriva da due parti cremor di tartaro e una parte di nitro porta il nome di flusso nero, e non differisce che pel carbone che trovasi commisto al carbonato di potassa. Il residuo di questa operazione avea ricevuto la denominazione di sal di tartaro. Calcinando al coperto dall'aria il bitartarato di potassa si ottiene il misto di carbone e carbonato di potassa che si adopera alla preparazione del potassio. Il residuo della

combustione della feccia di vino non opera che in ragione del carbonato di potassa somministrato dal bitartarato di questa base ch'esisteva nella feccia.

Si falsifica qual talvolta il cremor di tartaro con sabbia ed argilla, ed altre materie insolubili nell'acqua che è facile riconoscere disciogliendo il bitartrato di potassa con una lisciva alcalina calda.

Cremor di tartaro solubile. Si confondono sotto questo nome parecchi composti. Il più notevole è un doppio tartrato d'acido borico e di potassa. Ha un sapore acido che non è disaggradevole; è incristallizzabile, non attrae sensibilmente l'umidità dell'aria, si discioglie in pochissima acqua fredda, e più facilmente nell'acqua bollente. La dissoluzione molto concentrata si rappiglia pel raffreddamento in un ghiaccio di un bianco azzurrastro. L'alcool non agisce su questo sale. L'acido zolforico, al calore dell'ebollizione, ne separa l'acido borico che si deposita col raffreddamento.

In alcune circostanze che non poterono essere apprezzate, il cremor di tartaro solubile per la sua solubilità nell'acqua fredda, senza che faccia alcun cangiamento nella natura e proporzione de' suoi elementi, ritorna alle sue proprietà primitive, col dimorare alcuni istanti nell'acqua bollente, e la soluzione evaporata a secco dà un peso di cremor di tartaro solubile, eguale a quello della materia insolubile di cui si è fatto uso.

Per preparare il cremor di tartaro solubile, si fanno disciogliere al calore dell'ebollizione una parte di acido borico e quattro di cremor di tartaro, in ventiquattro parti d'acqua. Si mantiene l'ebollizione sino tanto che il liquore sia concentratissimo; si scema allora d'alquanto il fuoco, e si agita la materia in sino a che diventi solida e presso che frangibile. Messa alla prova coll'acqua fredda la materia deve disciogliervisi interamente. Si termina la disseccazione alla stufa e si riduce il cremor di tartaro solubile in polvere. Quando il prodotto non è interamente solubile nell'acqua fredda, lo si stempra in due volte il suo peso di questo liquido, si filtra e si evapora di nuovo a secco. Rimane sul filtro del cremor di tartaro ordinario.

Il cremor di tartaro solubile che si ottiene in tal modo, contiene pertanto un po' di cremor di tartaro ordinario; per averlo puro, bisogna discioglierlo a più riprese e concentrare la dissoluzione, sino a che cessi di lasciar depositare del cremor di tartaro.

È importante impiegare nella preparazione del cremor di tartaro solubile dell'acido borico fuso o purificato con cristallizzazioni ripetute, dell' acido solforico e del solfato di soda, che darebbero al cremor di tartaro solubile un sapore disaggradevole.

Si ottiene un' altra varietà di cremor di tartaro solubile facendo bollire in cinque minuti, sei parti di cremor di tartaro e 2 di borace in 16 d' acqua; dopo l' intero raffreddamento del liquido lo si decanta per metter da parte un po' di tartarato di calce che si trova sempre nel cremor di tartaro. Il liquido decantato ne ritiene ancora in dissoluzione.

Il cremor di tartaro solubile ottenuto con questo processo si liquefa all'aria. Si discioglie nel suo peso d'acqua a 12. 5 c. e in una mezza parte d'acqua bollente. Quest'ultima dissoluzione ha una consistenza di sciroppo e lascia precipitare in capo ad alcuni giorni dei cristalli di tartarato di calce.

La dissoluzione di questo cremor di tartaro solubile è imperfettamente decomposta dagli acidi zolforico, nitrico, ed idroclorico, nè si precipita se non che una piccolissima quantità d'acido borico. Un' altra parte d'acido borico rimane in dissoluzione nel liquido coll' aiuto dell'acido adoperato. Ma la maggior quantità rimane combinata col tartarato nè potrebbe esserne separata da alcun acido.

I borati di potassa, di soda e d' ammoniaca si comportano col tartaro assolutamente nel modo medesimo che il borace e il sale che ne risulta è solubilissimo, acidissimo e deliquescente.

Tartrato neutro di potassa. Il tartrato di potassa impiegato altre volte in medicina, era conosciuto sotto i nomi di sale vegetale o tartaro tartarizzato. Si ottiene saturando una dissoluzione calda di carbonato di potassa, con cremor di tartaro polverizzato. Questo sale non racchiude acqua combinata, e si umetta all' aria. Si discioglie in quattro volte il suo peso d' acqua fredda, e in molto meno d'acqua bollente. La sua dissoluzione non può dare cristalli che con difficoltà, e nel termine di alcuni giorni, e bisogna perciò che il liquore sia assai concentrato. L'alcool bollente nel quale il bitartrato di potassa è completamente insolubile, discioglie un po' di tartrato neutro.

La solubilità di questo sale si rappresenta con una linea retta, e l'equazione, che se ne ricava è $x^t = 130$

+ 1, 38t, può dare le quantità di sale disciolta a tutte le temperature con 100 parti d'acqua. Ecco alcune cifre.

a 0° gradi	— 130 per 100 d'acqua	
10	— 143, 8	
15	— 150, 7	
100	— 268, 0	

Tartrati di soda. Il sale neutro è inalterabile all'aria nell'ordinaria temperatura, e si sfiorisce a un calore temperato. Contiene il 17 per 100 d'acqua, è solubilissimo in questo liquido, sopra tutto a caldo, e non si discioglie affatto nell'alcool anidro.

Il bitartrato di soda contiene 15 ogni 100 d'acqua. Una parte di questo sale si discioglie in 8 parti d'acqua fredda e in 1, 8 parti d'acqua bollente.

Tartrato doppio di soda e di potassa. Lo si prepara saturando una dissoluzione di carbonato di soda nell'acqua calda, col mezzo del cremor di tartaro, filtraudo il liquore e facendolo cristallizzare. Si chiama *sale di Seignette*, dal nome del farmacista detta Roccella, che la scoprì e di cui fece la fortuna. Questo sale è un purgante leggero che in origine, era in vaga prodigiosa. Ha un sapore salato, disaggradevole ma fiacco. Forma cristalli voluminosi, prismatici, a 8 o 10 facce ineguali ordinariamente tronche.

Il sal di Seignette non sfiora all'aria se non quando la stagione è caldissima e ciò anche solo superficialmente e composto

1 at. tartarato di soda	— 1221, 64	oppure	32, 45
1 at. tartar. di potassa	— 1418, 63		37, 67
20 at. d'acqua	— 1124, 80		29, 88
	3765, 07		100, 00

Quando si versa in una dissoluzione del tartarato doppio di soda e di potassa, del cloruro di barjo, o di calcio, si precipita un tartarato doppio pochissimo solubile di soda e di barite o di calce.

Tartarato di calce. È appena solubile nell'acqua pura e vi si discioglie un po' meglio coll'aiuto di un eccesso d'acido. L'acido idroclorico allungato lo discioglie decomponendolo. Se l'acido vien poi saturato con dell'ammoniaca, il tartarico di calce si riproduce e cristallizza in capo ad alcune ore in ottaedri allungati sulle pareti del vaso. La potassa discioglie il tartarato di calce e il liquore quando lo si concentra col calore giunge a un

tal punto in cui si rappiglia in una massa gelatinosa compattissima. Col raffreddamento torna liquida e limpida.

Il tartarato di calce è formato di:

1 at. acido tartarico —	830, 72 oppure	70, 00	100
1 at. calce —	356, 03	30, 00	
1 at. tartarato anidro —	1186, 75	72, 51	100
8 at. d'acqua	449, 93	27, 49	
1 at. tartarato cristall.	1636, 57		

La preparazione di questo sale fu indicata in pari tempo di quella dell'acido tartarico.

Tartarato di magnesio. Non diventa un po' solubile che col favore d'un eccesso d'acido. Non si distrugge coll'azione del fuoco che dopo aver provata la fusione.

Tartarato d'allumina. Questo sale è solubilissimo, quantunque non sia deliquescente. Rimane allo stato di massa gommosa coll'evaporazione della sua dissoluzione. Fu trovato nel *lycopodium complanatum*, la cui infusione può in ragione della presenza di questo sale essere adoperata come mordente.

I vini e quelli segnatamente d'Allemagna racchiudono tartarato d'allumina insiem col tartarato di potassa. Il tartarato di potassa, anche neutro, può disciogliere dell'idrato d'allumina in grande quantità, e il liquore non diventa alcalino.

Tartarati di ferro. Quello di protossido non si discioglie che in 400 volte il suo peso d'acqua fredda, e in una quantità d'acqua bollente un po' meno considerevole. Quando si unisce una dissoluzione d'acido tartarico con una dissoluzione di solfato di protossido di ferro, e che sono l'una e l'altra concentrate e calde, questo sale deposita in bianchi cristalli, sfogliati durante il raffreddamento del liquore.

Il ferro si discioglie con sviluppamento d'idrogeno nella dissoluzione di bitartarato di potassa. Facendo bollire dell'acqua sur una parte di limatura di ferro e due cremor di tartaro si ottiene un sal doppio bianco, assai poco solubile che si separa per decantazione dalla limatura non intaccata, a cui surnuota. Si conduce la massa salina allo stato di pasta colla evaporazione e si adopera questa pasta a formar palle conosciute sotto il nome di palle di Nancy. Anneriscono all'aria in conseguenza della perossidazione del ferro. Per servirsi d'una di queste palle si inviluppano in un lino e si fanno bagnare

nell' acqua. Quest' acqua discioglie un tartarato doppio e soprattutto il tartarato doppio di protossido di ferro e di potassa che è molto più solubile e che si forma coll' azione dell' ossigeno disciolto nell' acqua. Il tartarato marziale solubile, il tartarato acciaiato, la tintura di marte tartarizzata, sono preparazioni similmente formate di cremor di tartaro e d' ossido di ferro.

Il tartarato di perossido di ferro è bruno, incristallizzabile, solubile nell' alcool e nell' acqua. La potassa ne precipita una parte dell' ossido a meno che non sia acidissimo. Ma i sali doppi formati dal tartarato di potassa e dai tartarati di ferro, non sono sturbati nè dalla potassa, nè dalla soda, nè dall' ammoniaca, nè dai carbonati di queste basi. Lo sono al contrario dal cianuro giallo di potassa e di ferro, dai sulfuri ed anche dall' idrogeno sulfurato.

Il tartarato doppio di protossido e di perossido di ferro, d'un giallo brunastro, è un po' più solubile del tartarato semplice di protossido.

Tartarato di stagno. Il tartarato neutro di stagno è poco solubile e cristallizza in piccoli aghi. La presenza d'un eccesso d'acido e segnatamente di quello del tartarato di potassa aumenta molto la sua solubilità.

Tartarato di zinco. È insolubile, e l'acido tartarico lo precipita dalla maggior parte delle dissoluzioni saline di questo metallo. Forma col tartarato di potassa un sale solubilissimo, che come i tartarati doppi di potassa di ferro e di stagno, ec. non è turbato dalla potassa, dalla soda e dai carbonati di questi alcali. I sulfuri ne precipitano tutto lo zinco.

Tartarato d'antimonio. Cristallizza in prismi quadrilateri, solubilissimi e deliquescenti.

Tartarati doppi d'antimonio e di potassa. L' emetico ordinario non è che un tartarato doppio d'antimonio e di potassa, formato di:

2 at. acido tartarico	— 1661, 4	oppure	37, 87
1 at. potassa	— 587, 9		13, 40
1 at. ossido d' antim.	— 1912, 9		43, 60
4 at. acqua	— 225, 0		5, 13
	4387, 2		100, 00

L' emetico cristallizza in ottaedri trasparenti che diventano poco a poco opachi passando in efflorescenza. Il suo sapore è caustico e nauseante. Una parte d'emetico si discioglie in 14 d'acqua fredda e 1, 88 d'acqua

16

bollente. La dissoluzione d'emetico è turbata dagli acidi solforico, nitrico, idroclorico. La potassa e la soda non vi producono precipitato. L'ammoniaca ne precipita dell'ossido d'antimonio. Le acque di barite, di stronziana, di calce, precipitano ad un tempo dell'ossido d'antimonio ed un tartarato. I sali di barite, di calce, d'argento, producono in ragione d'una doppia decomposizione un sal doppio ove la potassa dell'emetico è sostituita dalla base del sale adoperato. I sulfuri disciolti formano nella dissoluzione d'emetico un precipitato di solfo dorato d'antimonio come cogli altri sali d'antimonio. L'infusione di noce di galla forma un precipitato bruno pallido giallastro. Colla calcinazione l'emetico dà una lega piroforica d'antimonio e di potassio.

L'emetico è un medicamento energico e d'un uso frequentissimo: lo si amministra come vomitorio alla dose di 2 a 3 grani e talvolta meno. Preso alla dose di venti o trenta grani al giorno non provoca il vomito, come quando se ne prende una quantità più debole, ma determina sudori copiosi e per tal modo favorisce l'assorbimento. Applicato sulla pelle eccita una forte irritazione, facendo nascere delle pustule. Misto con dieci volte il suo peso di grascia forma la pomata stibiata adoperata contro certe malattie, tra le altre la tisi polmonare, deviando il corso degli umori dall'organo intaccato.

Si può preparar l'emetico saturando il cremor di tartaro coll'ossido o il sotto solfato d'antimonio: ma per lo più adoperasi il vetro d'antimonio, benchè le variazioni che il suo composto può presentare rendano meno sicura la condotta della operazione. Si fa per una mezz'ora bollire il vetro d'antimonio ridotto in polvere fina con una volta e mezzo il suo peso di cremor di tartaro e 12 volte il suo peso d'acqua, sommovendo pressochè continuamente il liquido. La maggior parte del sulfuro d'antimonio si depone allo stato di *kermes* formando fiocchi di color bruno marrone: una piccola quantità di questo sulfuro subisce sotto l'influenza dell'acido tartarico una decomposizione che dà origine ad un po' d'idrogeno solforato che si sviluppa e dà dell'ossido d'antimonio che si discioglie. Si lascia raffreddare il liquido in posto, dopo avere coperta la caldaia. Si raccolgono poi i cristalli d'emetico che sono formati, e si decanta il liquido. Lo si evapora a secco per rendere insolubile la silice disciolta, che nuocerebbe colla

cristallizzazione. Il residuo è ripreso dall'acqua calda. La dissoluzione filtrata, poi concentrata, dà nuovi cristalli e le acque madri sono sottoposte a parecchie successive cristallizzazioni. Si riuniscono i cristalli dello stesso colore per purificarli insieme. Si lavano prima con acque madri, poi con acqua pura. Quelli che sono colorati devono essere ridisciolti, e si chiarifica la loro dissoluzione col bianco d'uovo, se si crede ve ne sia bisogno. Si depositano qualche volta sui cristalli d'emetico alcuni fiocchi setosi di cristalli di calce che si levano con una spazzola umettata.

Le acque madri dell'emetico contengono un tartarato doppio, più ricco d'ossido di antimonio ed incristallizzabile.

La preparazione dell'emetico per mezzo del sotto cloruro si opera nel modo seguente. Si prendono 1250 grammi di sulfuro d'antimonio, 6900 grammi d'acido idroclorico a 22° ed 80 grammi d'acido nitrico. Dopo avere introdotto il sulfuro in un matraccio d'una capacità quasi doppia di quella del volume delle sostanze che deve contenere, vi si versano sopra uno o due chilogrammi del misto degli acidi idroclorico e nitrido, sino a che il sulfuro sia ben bagnato in tutte le sue parti: vi si aggiunge il resto degli acidi e si colloca il matraccio sur un bagno secco ove lo si porta all'ebollizione, che si mantiene sino a tanto che i gas svilnppantisi abbiano da qualche tempo cessato di annerire la carta d'acetato di piombo. Si lascia raffreddare e riposare il liquore sino a che sia trasparente, lo si decanta, e per trasportar quello che umetta il residuo grigio giallastro che deposita, si lava con un po' d'acido idroclorico che si unisce al liquido decantato.

Una sviluppo considerevole d'idrogeno sulfurato si manifesta al momento stesso del contatto degli acidi e del sulfuro d'antimonio. Lo si difende dalla sua azione deleteria distruggendola colla combustione.

Il liquido decantato e destinato a somministrare la polvere d'Algaroth (ossicloruro d'antimonio). Per ciò lo si versa in una gran quantità d'acqua, e lo si va agitando di mano in mano. Dopo aver precipitato tutta la quantità possibile di polvere d'Algaroth, lo si lava con molt'acqua sino a tanto che non arrossi più la carta di tornasole. Si unisce il precipitato su una tela, lo si lasoia sgocciolare e poi si opera la dissoluzione a fuoco lene. Da tali quantità si ottiene 1,025 di polvere secca.

Con questa polvere si prepara l'emetico nella proporzione di 145 di cremor di tartaro per 100 di polvere antimoniale.

Si fanno bollire in una marmitta di ghisa 10 chilogrammi d'acqua pura, e dopo aver esattamente mescolate le polveri, si aggiungono quando il liquido è in ebollizione, si agita il mescuglio nella marmitta, e lo si fa svaporare rapidamente sino ai 31° del pesasale. Si filtra e si lascia cristallizzare in luogo tranquillo: ed ecco l'emetico comincia a separarsi; il dì dopo la cristallizzazione è compiuta. Si decantano le acque madri e si fa seccare l'emetico per conservarlo.

Per utilizzar le acque madri, si satura l'acido in eccesso che contengono, si filtra, si riunisce questo liquore a quello che deriva dalla lavatura della carta che' ha servito alla prima filtrazione, si concentra il tutto a 32°, e si fa cristallizzare. Si raccoglie una nuova quantità d'emetico, si fanno evaporare un'ultima volta le acque madri pure a 32.° Bisogna purificare quest' ultimi prodotti che sono colorati da un po' di ferro.

Operata la terza cristallizzazione, è inutile trattar le acque madri perchè i cristalli d'emetico che si depositerebbero sarebbero uniti ad altri sali.

Tartarato di rame. Forma cristalli d'un verde azzurrastro carico. Così accade del tartarato doppio di rame e di potassa. Si adopera questo sale in pittura e lo si prepara per lo più riscaldandolo con acqua, verderame e cremor di tartaro nel rapporto di p. 2 ad 1 in peso.

Tartarato di piombo. Si precipita allo stato di polvere cristallina, insolubile nell' acqua ed anidro. È formato di:

1 at. acido tartarico	830, 72	oppure	37, 51
1 at. ossido di piombo	1394, 60		62 49
	2225, 32		100, 00

Acido Racemico.

JOHN. *Manuale di chimica*, t. IV, pag. 105.
GAY-LUSSAC. *Corso di chimica*, lez. XXIV, pag. 23.
BERZELIUS. *Ann. di chim. e fis.*, t. XLVI, pag. 113.

3101. L'acido racemico fu scoperto a Thann nel tartarato dei vini del paese, da Koestner: fu detto tannico dal nome del villaggio, racemico a cagion della sua presenza in certe uve (*raisins*) e paratartico a cagione della sua isomeria con l'acido tartarico. Al primo nome

non bisogna certo attenersi a motivo delle difficoltà che farebbe sorgere il nome d'acido tannico, nome dato al principio operante la conciatura.

L'acido racemico possiede la stessa composizione e la stessa saturabilità dell'acido tartarico. Pure l'acido racemico cristallizzato contien due volte tant'acqua quanta ne contiene l'acido tartarico. Se ne può perdere la metà colla disseccazione, e rimane combinato colla stessa quantità d'acqua del precedente. Cristallizzato è formato di

1 at. ac. racemico anidro	830, 72	oppure	78, 70
4 at. acqua	224, 96		21, 30
	1055, 68		100, 00

L'acido racemico cristallizza più facilmente dell'acido tartarico. I suoi cristalli sono prismi obliqui, perfettamente diafani. Una temperatura moderatamente alta li trasforma in polvere bianca, facendo lor perdere dell'acqua. Stando a Walchner se ne discioglie una parte in 5 3/4 d'acqua a 15.° L'alcool ne discioglie una minor quantità. Il suo sapore è fortemente acido: non ha odore: entra facilmente in fusione: dà, distillato, un liquido spesso d'una grande acidità, che contiene degli acidi acetico e pirotartarico, e che è accompagnato d'una piccolissima quantità d'olio empireumatico.

Coll'aiuto del calore l'acido racemico è convertito dalla potassa in acido ossalico ed in acido acetico, in rapporto tale che il primo neutralizza due volte tanto di base quanto il secondo. Produce coi sali di potassa una reazione somigliante interamente a quella dell'acido tartarico e forma come lui dei precipitati, nelle acque di barite, di stronziana e di calce. Ma mentre che l'acido tartarico non può levare quest'ultima base agli acidi minerali potenti, l'acido racemico intorbida, nello spazio di qualche tempo, la dissoluzione di solfato di calce saturata, e quella di cloruro di calcio, basta che non sia troppo concentrata.

Il racemato di potassa trovasi in alcune uve e si deposita col tartrato nei vini che ne provengono. Il cremor di tartaro che se ne ricava, sendo trattato per estrarne l'acido tartarico, l'acido racemico allo stato di sale di calce pochissimo solubile nell'acido zolforico diluito trovasi nel residuo. Per ottenerne l'acido, bisogna farlo bollire con del carbonato di soda che forma del carbonato di calce e del racemato di soda solubile. Si versa nella dissoluzione di questo combinato col solfato,

poco a poco dell' acetato di piombo per separare tutto l' acido solforico. Il racemato di piombo che si precipita poi, essendo diluito nell'acqua, e trattato con una corrente d' idrogeno zolforato, lascia il suo acido in libertà.

Si può per ottenere l' acido racemico operare in altro modo sui tartarati che ne racchiudono. Si satura col carbonato di soda, si fa cristallizzare il tartarato doppio di potassa e di soda e il racemato doppio resta nell' acque madri. Si decolorano col carbone animale, e coll' uso successivo dell' acetato di piombo che vi forma del racemato di piombo e dell' idrogeno zolforato che pone in libertà l' acido racemico, si ottiene quest' ultimo allo stato di unione coll' acido tartarico. Ma l' acido racemico cristallizza il primo e da sè, mentre le acque madri non sono nè anche ridotte alla consistenza di sciroppo.

3102. *Racemati.* Quantunque si trovi nelle proprietà dei racemati molta analogia con quelle dei tartarati, questi due generi di sali offrono pure qualche differenza. I racemati hanno un sapore che rassomiglia affatto a quello dei tartarati corrispondenti. Provano la stessa azione dalla parte del fuoco: sembrano seguire le stesse leggi nei diversi gradi di saturazione e contengono ordinariamente proporzioni d'acqua eguali. Differiscono dai tartarati per la loro solubilità che generalmente è meno grande. I soli racemati ben solubili son quelli di potassa, di soda, di ammoniaca, e forse di litinio, e quelli delle basi debolissime, come il perossido di ferro, l' ossido di stagno ec.

Racemati di potassa. Il racemato di potassa neutro è solubilissimo nell'acqua e non dà cristalli ben pronunciati.

Il biracemato che s' incontra in natura, cristallizza in prismetti litofiti, isomeri col bitartarato cristallizzato, e un po' meno solubili nell' acqua.

Il racemato d' ammoniaca è come quello di potassa meno solubile agli eccessi d' acido che allo stato neutro.

Racemato di barite. È però solubile allo stato di saturazione: si discioglie in un eccesso d' acido.

Racemato di stronziana. Un eccesso d' acido aumenta poco la solubilità di questo sale, appena solubile nell' acqua.

Racemato di calce. Si precipita in fiocchi bianchi e presenta la stessa composizione del tartarato della medesima base. L' acido idroclorico concentrato lo discioglie

a caldo e deposita, raffreddandosi, cristalli d'acido racemico.

Il racemato di calce non è sensibilmente solubile, e lo è molto meno del tartarato. Il racemato neutro di potassa produce un precipitato nella dissoluzione acquea del tartarato di calce. L'acqua carica d'acido idroclorico discioglie facilmente il racemato di calce e quando si satura il liquido coll'ammoniaca, abbandona subito o di lì a qualche istante il sal di calce sotto forma di polvere fina. Nella stessa circostanza il tartarato non si depone che in capo ad alcune ore ed allo stato di piccoli cristalli brillanti.

Racemati doppi d'antimonio e di potassa. Se ne ottiene due, che sembrano corrispondere ai due tartarati delle medesime basi.

Racemati di rame. L'acido racemico si combina al protossido di rame, per formare un sal solubile cristallizzabile, in romboedri incolori, che l'aria trasforma facilmente in sottosali di deutossido.

Il racemato di deutossido di rame è insolubile nell'acqua. Siccome il tartarato corrispondente vi è invece solubile, si potrà separare l'acido racemico dal tartarico, precipitandolo allo stato di racemato di rame: o decomponendo questo sale come quello di piombo coll'idrogeno sulfurato.

Racemato di piombo. Si precipita anidro. Si discioglie pochissimo nell'acqua e molto più a caldo che a freddo. La dissoluzione saturata a caldo depone raffreddandosi granellini brillanti che decrepitano al fuoco. Il qual sale è facilmente decomposto dall'idrogeno sulfurato.

Racemato d'argento. Questo sale racchiude la stessa quantità d'acqua dell'acido diseccato. Imbrunisce alla luce, forma col racemato di potassa un doppio sale, e si discioglie nell'ammoniaca, come il tartarato d'argento.

Acido pirotartarico.

3103. La distillazione dell'acido tartarico che somministra questo acido dà prodotti liquidi analoghi a quelli formati dall'acido citrico, ma sono più colorati, contengono maggior quantità d'acido acetico e lasciano un residuo carbonoso più abbondante. Si filtrano attraverso una carta bagnata, e si saturano con del carbonato di potassa: si evapora il sale a secco e lo si distilla con l'acido solforico a lene calore. Passa prima un liquido empireumatico, in cui si trova l'acido acetico, che ac-

compagnava l'acido pirotartarico, e questo si sublima poi alla volta del matraccio in laminette bianche.

Il sapore dell'acido pirotartarico è acidissimo. È solubilissimo nell'acqua soprattutto coll'aiuto del calore e la sua dissoluzione, saturata a caldo, cristallizza col raffreddamento. Fonde ad un'alta temperatura e si sublima poi quando è puro senza lasciare residuo.

È formato di

10 at. carbonio	382, 60	oppure	51, 13
6 at. idrogeno	37, 50		5, 20
3 at. ossigeno	300, 00		41, 67
	720, 10		100. 00

Pirotartarati. I pirotartarati di potassa, di soda, e quello d'ammoniaca sono solubili nell'acqua.

Quello di potassa è deliquescente e solubile nell'alcool. Cristallizza in lamine come l'acetato di potassa. Quello di soda è pure deliquescente.

I pirotartarati di rame, di piombo, di protossido di mercurio e d'argento, sono poco solubili o insolubili. Quello di piombo si forma in capo ad alcun tempo, quando si uniscono dissoluzioni d'acido pirotartarico e d'acetato di piombo: cristallizza in piccoli aghi. Si discioglie sensibilmente nell'acqua calda. Il nitrato di mercurio non è turbato dall'acido pirotartarico; e lo è solo dai suoi sali.

Acido prodotto dalla distillazione del tartaro. Differisce dal precedente stando a Val Rose. Cristallizza in aghi. La sua dissoluzione produce in capo ad alcun tempo un deposito cristallino, in quella di clornro di calcio e di solfato di calce: precipita immediatamente la soluzione d'acetato di piombo; precipita in oltre quella dei nitrati dei due ossidi di mercurio, e non turba la dissoluzione d'acetato d'argento.

Acido citrico.

Scheele. *Del suco del cedro opusc.*, t. II, p. 181.

Dizè. *Giorn. della Soc. dei farm.*, t. I, n.° 6, p. 42.

Vauquelin. *Giorn. della Soc. dei farm.*, t. I, n.° 10, pag. 83.

Berzelius. *Ann. di chim.*, t. XCIV, p. 171 ed *Ann. di chim. e fis.*, t. LII, p. 424 e 432.

Liebig. *Ann. di chim. e fis.*, t. LII, p. 430 e 454.

3104. L'acido citrico si trova in molti suchi acidi dei vegetali, ora libero, ora unito ad una piccolissima

quantità di calce. Fu scoperto da Schéele, nei cedri, negli aranci, e fu trovato nelle fragole, nei lamponi, ecc. insiem combinato moltissime volte coll'acido nitrico.

L'acido citrico cristallizzato contiene una certa quantità d'acqua di cui perde una parte per disseccazione; il resto non può essergli tolto senza combinarlo alle basi. Questa proporzione d'acqua presenta singolari anomalie. Ecco di fatto la composizione dell'acido citrico in questi stati diversi:

8 at. carbonio	306, 08	oppure	41, 86
4 at. idrogeno	25, 00		3, 42
4 at. ossigeno	400, 00		54, 72
1 at. ac. secco	731, 08		100, 00

Quando si fa una dissoluzione saturata d'acido citrico a 100°, lascia deporre col raffreddamento cristalli che contengono due atomi d'acqua. Sono dunque formati di

8 at. carbonio	306, 08	o	36, 28
6 at. idrogeno	37, 50		4, 45
4 at. ossigeno	500, 00		59, 27
	843, 58		100, 00

Questi cristalli fondono un po' al dissopra dei 100°, in un liquor limpido; e non perdono alcun che del loro peso, e si convertono col raffreddamento in una massa dura e trasparente. L'acqua madre che gli ha somministrati, abbandonata a sè stessa, dà cristalli diversissimi somiglianti a quelli che si incontrano in commercio. Questi cristalli sono formati di

8 at. carbonio	306, 08	oppure	34, 75
6, 66 at. idrogeno	41, 64		4, 72
5, 33 at. ossigeno	533, 33		60, 33
1 at. ac. nitr. di comm.	881, 07		100, 00

Riscaldato quest'acido, perde la metà della sua acqua, e trovasi ricondotto alla forma seguente

8 at. carbonio	306, 08	o	38, 00
5, 33 at. idrogeno	33, 33		4, 13
4, 66 at. ossigeno	466, 66		57, 87
1 at. ac. di commercio secco	806, 07		100, 00

Vi sono in tali fenomeni parecchie particolarità degne di attenzione. Difatti veggonsi due acidi che racchiudono frazioni d'atomi d'acqua il che è senza esempio. Vi si vede per soprappiù uno di quegli acidi che contengono

più acqua dell'acido disseccato, e non ne perde alla temperatura che basta per seccar l'altro. Cotali bizzarrie, ed alcune altre non meno notevoli, di cui si tratterà altrove, furono osservate dal signor Berzelius e danno origine a vari supposti di cui discorreremo altrove.

L'acido citrico cristallizza in prismi obliqui a quattro facce terminate da sommità diedre inclinate su gli angoli acuti. Sono inalterabili all'aria, si disciolgono in tre quarti del loro peso d'acqua fredda e nella metà soltanto del loro peso d'acqua bollente. Il sapore dell'acido citrico è fortemente acido quando è concentrato, ed aggradevolissimo, diluito. È molto meno solubile nell'alcool che nell'acqua. Decomposto dal fuoco, l'acido nitrico dà un acido particolare detto pirocitrico, un liquor spiritoso analogo allo spirito di legno, una materia oleosa che il contatto prolungato dell'acqua trasforma nei due prodotti procedenti, dell'acqua, dell'acido acetico, dell'acido carbonico, dell'idrogeno carbonato ed un residuo di carbone. Riscaldato al contatto dell'aria esala un vapor acre.

L'acido citrico si carbonizza e produce del gaz solforoso, dell'acido carbonico, dell'ossido di carbonio e dell'acido acetico trattato coll'acido solforico. L'acido nitrico, adoperato in piccola quantità, non lo intacca. In eccesso lo trasforma lentamente, colla ebollizione, in acido ossalico.

La dissoluzione d'acido citrico nell'acqua non turba l'acqua di calce, ma produce un precipitato nell'acqua di barite. La potassa ad un'alta temperatura, converte l'acido citrico disseccato in acidi acetico ed ossalico che si combinano all'alcali.

Si prepara l'acido citrico per via del suco di cedri. Sono opportuni a ciò quando cominciano a guastarsi. Il suco di cedro contiene molta mucilaggine che vi si trova in sospensione e ne turba la trasparenza. Può sbarazzarsene in gran parte abbandonando il liquore a sè medesimo sino che la fermentazione abbia cominciato a svilupparsi. Giunto a questo punto la mucilaggine fa deposito e il liquido si chiarifica, bisogna decantarlo e filtrarne il residuo. Può collocarsi il suco in una ciotola di legno. Vi si aggiunge della creta in piccole proporzioni rimestando fortemente ogni volta finchè l'effervescenza sia cessata. Occorre presso a poco 1/16 del peso del suco. Può compirsi la saturazione con della calce viva, perchè le ultime porzioni d'acido provino

difficoltà a reagire sul carbonato di calce. Dopo aver abbandonato tutto alla quiete per un dato tempo si decanta con sifoni il liquore soprannuotante. Il residuo misto con acqua calda vien fortemente agitato. Si ripetono le lavature sino a che non levino più materie capaci di colorar il liquido o di turbarne la trasparenza.

Questa parte della fabbricazione è importantissima: esercita una grande influenza su la cristallizzazione e la purezza dell'acido citrico preparato. Il citrato di calce che residua, ben risciacquato, è fatto sgocciolare per qualche istante e diluito nell'acido solforico allungato di circa sei volte il suo peso d'acqua. Occorre presso a poco tant'acido solforico concentrato quanta creta si adopera. Si deve versare questo acido immediatamente dopo la sua miscela coll'acqua, perchè il calore prodotto serve a favorir la reazione, e aggiungerla poco a poco, di mano in mano rimestando: senza una tale precauzione il citrato di calce rappiglierebbesi in masse dure che l'acido non saprebbe penetrare. Se un tale accidente si producesse bisognerebbe starsi dall'aggiugner acido ed allungare il tutto accuratamente nell'acqua. Operandosi in piccolo devesi preferir l'uso dell'acido solforico allungato di circa dieci volte il suo peso d'acqua: si lascia reagir l'acido sul sale calcare per alcune ore, di tempo in tempo agitando. Facendosi uso del suco di cedro già vecchio, questo può contener dell'acido acetico. Mal dunque s'avviserebbe, chi calcolasse la quantità d'acido solforico da adoperarsi dalla quantità di creta necessaria per la saturazione. Bisogna allora prendere una parte conosciuta del deposito, riconoscere con la calcinazione la quantità di calce che vi si trova, dedurne la contenuta in tutta la massa, e conchiuderne la quantità d'acido conveniente per liberare l'acido citrico. Quando si fa uso di una dose d'acido solforico press'a poco proporzionata alla quantità di sal di calce, si calcola lo stato della operazione provando il liquore con un sal di barite e con l'acido nitrico. Il residuo insolubile dovrà essere pochissimo abbondante, quando tutto il citrato di calce sarà stato decomposto. Se si temesse che l'azione si terminasse difficilmente a freddo, si riscalderebbe un po' il misto in una caldaia di piombo.

Come la presenza del citrato di calce nuoce alla cristallizzazione dell'acido citrico, e l'acido solforico la favoreggia, conviene adoperarne un leggerissimo eccesso. La cristallizzazione ripetuta dell'acido citrico ne lo sbarazza poi.

Dopo aver lasciato depositare il solfato di calce, lo si prepara colla decantazione, e poi col filtro. Lo si lava a parecchie riprese a freddo, per disciogliere il meno possibile. Si evapora nelle caldaie di piombo o terrine di *gres* riscaldate a bagno-maria. Si può condurre con sollecitudine l'operazione, sino a che la dissoluzione sia ridotta ad 1/5. Ma, quando è giunta a questo punto, si carbonizzerebbe facilmente coll'effetto d'un rapido calore. Il riscaldamento a bagno-maria è allora convenientissimo. Piccole masse cristalline ricompariscono bentosto alla superficie, e quando è interamente coperta di una crosta solida si ferma il fuoco, e se anche si riscaldasse a fuoco nudo bisognerebbe addirittura levare il liquido. Ma quando si opera a bagno-maria si può lasciarlo raffreddare in luogo.

In capo a tre o quattro giorni si raccolgono i cristalli e si evaporano le acque madri. Quando queste non danno più cristalli si trattano come il suco del cedro primitivo. Secondo Aikin può considerevolmente accelerarsi la cristallizzazione dell'acido citrico coll'aggiunta d'un po' di alcool.

Per avere dell'acido citrico, bianco e puro, bisogna ridiscioglierlo nella minor quantità possibile d'acqua, filtrare ed evaporare per aver nuovi cristalli. Questo trattamento dev'essere ripetuto per ottenere un prodotto perfettamente puro.

Il sig. Tilloy, farmacista a Dijon, ha estratto l'acido citrico dal ribes col metodo seguente. Si rompono i semi, si fa fermentare il suco e colla distillazione se ne ritira l'alcool prodotto. Il residuo contiene dell'acido citrico e dell'acido malico. Si satura per mezzo della creta e si ha un deposito di citrato di calce. Se ne estrae l'acido coll'azione dell'acido solforico e lo si purifica convenientemente. Con tale processo si ottengono con 100 p. di ribes, 10 p. d'alcool a 20° B. e 1 p. d'acido citrico che costava 6 fr. 50 c. al chilogrammo, operando su del ribes costava 5 fr. ogni 100 chilogrammi.

L'acido citrico può servire come l'acido ossalico a tor le macchie di ruggine. Si adopera ordinariamente quest'acido per precipitar il color di cartamo, finalmente vi sono diverse dilicate operazioni nelle quali tintori e stampatori di stoffe non possono sostituire con buon esito alcun altro acido al citrico.

L'acido citrico è inoltre opportunissimo alla preparazione delle limonate. Alcune gocce di questo acido con-

centrato bastano per un bicchier d'acqua zuccherata. Si adoperano a formar con dello zuccaro o del bicarbonato di soda, le limonate dette secche o effervescenti. L'acido tartarico sostituito talvolta per ciò all'acido citrico ha l'inconveniente d'essere meno gustoso, e di formar colla soda un sale leggermente purgativo.

3105. *Citrati.* I citrati sono ancora mal conosciuti, o piuttosto offrono tali difficoltà che a stento potrebbesi determinare la vera loro composizione. Può darsi che i citrati nei quali l'acido racchiude quattro volte più d'ossigeno che la base sieno i veri citrati neutri. Pure potrebbesi dar questo nome a quelli, in cui l'acido contiene sei volte più d'ossigeno che la base.

Sono meno solubili dei malati.

Citrato di potassa. Questo sale è deliquescente.

Citrato di soda. Il citrato di soda cristallizza in prismi leggermente efflorescenti, solubili in tre quarti del loro peso d'acqua e fusibili ad una temperatura minore di quella che opera la decomposizione del sale.

Il citrato di soda ha offerto a Berzelius particolari di grande interesse. Il sale cristallizzato sotto forma pulverulenta, perde 17, 5 per 100 d'acqua di cristallizzazione a 100° c. Il sale che residua è semplicissimo, perchè contiene

1 at. acido citrico	731, 08 oppure	59, 21
1 at. soda	390, 90	31, 68
2 at. acqua	112, 50	9, 11
	1234, 48	100, 00

Ma restituendogli i 17, 5 d'acqua perduti, si è fatto un sale bizzarro, perchè questa quantità rappresenta quattro atomi, due terzi d'acqua.

Ben più, se si riscalda il sal precedente a 200°, perde una nuova quantità d'acqua eguale a 12, 3 per 100, cioè a 3, 2 di più che non ne contiene; così questo sale che rinchiude due atomi d'acqua soltanto, ne perde due atomi, due terzi.

Del resto così disseccato, il sale di soda, che non può essere citrato, torna citrato, sciogliendosi nell'acqua e somministra acido citrico dotato di tutte le sue proprietà. Questi fenomeni si riproducono a beneplacito sul medesimo sale. Tal perdita straordinaria d'acqua deriva necessariamente dalla combinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno dell'acido. È ripresa dal sale, quando si mette a contatto con l'acqua e l'acido citrico si riproduce o

almeno si estrae del sale dall'acido citrico nel suo stato primitivo.

Citrato di barite. Il sal neutro è poco solubile nell'acqua. Il sal acido vi si discioglie benissimo e dà cristalli che hanno grandissima tendenza alla efflorescenza. Secondo Berzelius il sal acido non lascia alla evaporazione che una massa gommosa; offre una costituzione bizzarra perchè formato di un atomo di base, due atomi d'acqua e di un atomo e un quarto d'acido.

Il sal neutro è molto più semplice, perchè contiene

1 at. acido nitrico	732, 06	38, 22
1 at. barite	956, 88	50, 00
4 at. acqua	225, 00	11, 78
	1912, 96	100, 00

Lo si ottiene per doppia decomposizione, ma è difficile averlo puro.

Citrato di calce. È pochissimo solubile nell'acqua e lo diventa di più colla aggiunta d'un eccesso d'acido. Colla digestione con questo sale, l'acqua ne discioglie 1/500 del suo peso, e diventa capace di reagire a modo degli alcali sulla carta di tornasole arrossata dall'acido acetico.

Il citrato neutro di calce che non è facilissimo a prepararsi, contiene per autorità di Berzelius.

1 at. acido citrico	731, 08 —	60, 93
1 at. calce	356, 02 —	29, 70
2 at. acqua	112, 50	9, 37
	1199, 60	100, 00

V'è un bicitrato di calce, che si rappiglia in massa gommosa, capace di acquistare alla lunga una struttura cristallina.

Esiste inoltre, un citrato di calce basico, racchiudente.

3 at. acido citrico	2193, 24 —	60, 63
4 at. calce	1424, 08 —	39, 37
	3617, 32	100, 00

Fourcroy aveva proposto con molta ragione, di impiegare i cedri nel paese dove abbonda quest' albero, per preparare del citrato di calce, per esitarlo in seguito nei paesi manifatturieri che consumano dell'acido citrico. Questa proposta divenne la base di una speculazione che fu tentata in Sicilia verso il 1810, e che andò fallita per alcune cagioni accidentali. Si troverà certamente del vantaggio a ripigliarla colà o in altro luogo.

Citrato di magnesio. È quasi insolubile allo stato neutro, ed è deliquescente, con un eccesso di acido.

Citrato di allumina. Insolubile nell' acqua pura si discioglie nell'acqua carica di acido.

Citrati di ferro. I citrati dei due ossidi di ferro sono solubili nell'acqua; quello di protossido cristallizza in piccoli prismi. Fa colla potassa un sottosale doppio assai solubile, e non può essere decomposto da un eccesso di quest'alcali.

Citrato di zinco. Dà piccoli cristalli brillanti, poco solubili.

Citrato di rame. Si ottiene facendo bollire una dissoluzione di acetato di rame mescolato d'acido citrico. In capo a qualche tempo, si forma un precipitato verde e granuloso, che contiene

3 at. acido citrico	2193, 24	—	52, 52
4 at. ossido di rame	1982, 80	—	47, 48
	4176, 04		100, 00

Questo sale contiene in oltre otto atomi di acqua, e ne perde quattro al calore di bagno-maria, che lo fa passare ad un colore celeste.

Citrato di piombo. Questo sale è insolubile nell'acqua; coll' ammoniaca forma un sotto sale doppio, che è solubile, e che si dissecca in una massa gommosa gialla, che può essere disciolta dall'acqua.

Berzelius ha distinto, in questi ultimi tempi, quattro varietà di citrato di piombo, di cui faremo qui una menzione succinta.

Il citrato neutro è difficilissimo ad isolarsi; le lavature lo decompongono in guisa tale che la proporzione della base aumenta incessantemente nel prodotto. Onde ottenere il citrato quasi neutro, bisogna versare nell'acetato di piombo una dissoluzione alcoolica di acido citrico, e lavare il precipitato con dell'alcool. Racchiude:

1 at. acido citrico	731, 08	—	34, 40
1 at. ossido di piombo	1394, 50	—	65, 60
	2125, 58		100, 00

Il citrato bibasico si ottiene, facendo digerire questo sale neutro con del sotto-acetato di piombo. Contiene

1 at. acido citrico	731, 08	—	20, 76
1 at. ossido di piombo	2789, 00	—	79, 24
	3520, 08		100, 00

Quando si mette il citrato neutro in contatto con ammoniaca caustica molto debole, rimane un residuo insolubile formato di

3 at. acido citrico	2193, 24	— 28, 22
4 at. ossido di piombo	5578, 00	— 71, 78
	7771, 24	100, 00

Infine, quando si disciolga il citrato neutro in acido nitrico molto debole e bollente, il liquore saturato a caldo lascia depositare, col raffreddamento, un citrato acido che contiene

3 at. acido citrico	2193, 24	— 42, 12
2 at. ossido di piombo	2789, 00	— 53, 56
4 at. acqua	225, 00	— 4, 32
	5207, 24	100, 00

Citrato d'argento. Questo sale è pochissimo solubile e dà alla distillazione acido acetico mescolato di prodotti empireumatici.

È il solo citrato insolubile che si può essere quasi certi di ottener neutro. G. Gay-Lussac che lo ha esaminato, lo trovò costantemente formato di

1 at. acido citrico	731, 08	— 33, 49
1 at. ossido d'argento	1450, 60	— 66, 51
	2182, 68	100, 00

Quando lo si riscalda per analizzarlo, essendo il sale molto secco, brucia tutto a un tratto con una specie d'esplosione.

3106. Se ripensiamo all'insieme dei fatti che presenta l'acido citrico, saremo condotti a questa conseguenza molto singolare: che è impossibile di comprenderli, se non si ammetta l'esistenza di due acidi citrico distinti, che si trasformano incessantemente l'uno nell'altro.

Il primo avrebbe per formola $C^8\ I^4\ O^4$ e cristallizzando a caldo, formerebbe un idrato $C^8\ I^4\ O^4,\ I^2\ O$. Quest'acido troverebbesi nel citrato d'argento, e nella maggior parte dei citrati.

Il secondo avrebbe per formola $C^{12}\ I^6\ O^6$. Combinato con quattro atomi d'acqua, formerebbe i cristalli d'acido citrico di commercio $C^{12}\ I^6\ O^6\ I^4\ O^2$, e con due atomi d'acqua $C^{12}\ I^6\ O^6,\ I^2\ O$ produrrebbe l'acido stesso disseccato.

Quest'è l'acido che si conventirebbe negli acidi ossalico e acetico sotto l'influenza della potassa secondo

la formola $C^{12}\ I^6\ O^6,\ I^4\ O^2 + 2\ K\ O = K\ O,\ C^4\ O^3,\ I^2\ O + K\ O,\ C^8\ I^6\ O^3,\ I^2\ O$.

Quest'acido inoltre colla distillazione darebbe origine all'acido pirocitrico secondo la formola

$C^{12}\ I^6\ O^6\ I^4\ O^2 = C^{10}\ I^4\ O^3,\ I^2\ O + C^2\ O^2 + I^4\ O^2$.

È chiaro che vi sono ragioni per adottare l'una e l'altra di queste formole, ma non spiegano nè l'una, nè l'altra, in una maniera soddisfacente l' insieme dei fatti.

Torneremo su questi fenomeni parlando degli eteri.

Acido pirocitrico.

Lassaigne. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXI, p. 100.
G. Dumas. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LII, p. 295.

3107. Si ottiene, colla distillazione dell'acido citrico fatta a lene calore, dell'acqua fortemente carica d'acido pirocitrico, un liquore spiritoso in piccola quantità ed una specie d' olio giallo d'ambra, che occupa la parte inferiore del prodotto totale. L' acqua distrugge questo liquore oleiforme, che subito scompare. Si raccolgono le dissoluzioni d'acido pirocitrico, e si saturano con della creta, o del carbonato di soda. Si purifica quindi il liquore col carbone animale, e lo si decompone coll'acetato di piombo; dopo avere lavato il precipitato di pirocitrato di piombo se ne mette l'acido in libertà col mezzo dell'idrogeno solforato e lo si fa cristallizzare.

Questo acido non cristallizza che difficilmente: fa d'uopo che la sua dissoluzione sia concentratissima. Si rappiglia col raffreddamento in una massa bianca formata di piccoli aghi incrocicchiati. Non ha odore, è leggermente amaro, molto caldo, fusibile. Si volatilizza decomponendosi in parte. Sciogliesi nell'alcool ed in 3 parti d' acqua a 10 gradi.

Non intorbida nè l'acqua di calce, nè l'acqua di barite, e forma dei sali solubili colla maggior parte delle basi. Produce un precipitato bianco colle dissoluzioni di acetato di piombo e di nitrato di protossido di mercurio.

È formato di

10 at. carbonio	382, 60	ovvero	54, 07
4 at. idrogeno	25, 00		3, 53
3 at. ossigeno	300, 00		42, 40
	707, 60		100, 00

3108. *Pirocitrati.* Nei pirocitrati neutri l'ossigeno della base è il terzo di quello dell'acido. La maggior parte di loro sono solubili.

Acido malico.

SCHEELE. *Opusc.*, t. II, p. 196.

VAUQUELIN. *Ann. di chim.*, t. XXXIV, p. 127; e *Ann. di chim. e di fis.*, t. VI, p. 337.

DONOVAN. *Ann. di chim. e di fis.*, t. I, p. 281.

BRACONNOT. *Ann. di chim. e di fis.*, t. VI. p. 239.

GAY-LUSSAC. *Ann. di chim. e di fis.*, t. VI, p. 331.

HOUTON LABILLARDIERE. *Ann. di chim, e di fis.*, t. VIII, p. 214.

LIEBIG. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLIII, p. 259; e t. LII, pag. 434.

3109. L'acido malico, nel modo stesso dell'acido tartrico, si produce, nel corso della vegetazione di un gran numero di piante. Sembra formare un passaggio nella natura vegetale tra altri acidi, le cui proprietà presentano molta analogia colle sue. E però lo si incontra congiuntamente all'acido citrico, all'acido tartarico ed all'acido paratartarico nell' *agresto* in proporzioni, che variano secondo la maturità dell'acido. L'acido malico venne scoperto da Scheele nelle mele acerbe. Si rinvenne pure nelle bacche del sorbo; e siccome si giunse ad estrarnelo ad uno stato di purità più perfetto, se ne fece un acido nuovo sotto il nome di acido sorbico. Esiste, sia libero, sia saturato, in quasi tutti i frutti rossi, e lo si ritrova spesso nelle altre parti delle piante.

Secondo il sig. Pelouze, l'acido malico entra in fusione verso gli 83 gradi e si decompone a 176° in acqua ed in due acidi pirogenati che denomina maleico e paramaleico. L'acido maleico è un liquido senza colore che non tarda a cristallizzarsi. L'acido paramaleico rimane pella maggior parte al fondo della storta, in una massa cristallina. Operando a bagno d'olio su dieci gramme, questa reazione si termina in due ore.

A 200 gradi si otterrebbe maggior quantità d'acido maleico. A 150°, per lo contrario, l'acido paramaleico sarebbe predominante, ma la reazione assai lenta.

Queste variazioni vengono spiegate facilmente quando si sappia che sotto l'influenza dell'acqua e del calore, l'acido maleico si cangia in acido paramaleico. Per ottenere il primo, fa d'uopo adunque sottrarlo con una rapida distillazione alle cagioni che tendono a convertirlo in acido paramaleico.

L'acido malico cristallizza assai difficilmente, e costa molta fatica a sbarazzarlo dalle impurità dalle quali può

essere imbrattato. È deliquescente, e assai solubile nell'acqua e nell'alcool. Il suo sapore fortissimo, rassomiglia a quello degli acidi citrico e tartarico.

L'acido nitrico bollente lo converte prontamente in acido ossalico. L'acido malico non intorbida nè l'acqua di calce nè l'acqua di barite, nè le dissoluzioni dei sali metallici formati da acidi minerali, come sarebbero di nitrato di piombo, dei nitrati di mercurio e d'argento.

Precipita al contrario l'acetato di piombo e vi forma un deposito opaco e bianco, che si discioglie poco a poco, per convertirsi in cristalli sottilissimi, in fiocchi setosi di grande splendore. Questo sale si liquefa nell'acqua bollente, che lo discioglie a stento, e si lascia ridurre in fili come una resina.

Forma colla potassa e la soda dei sali deliquescenti, insolubili nell'alcool.

Col magnesio, dà un sale che cristallizza facilmente; succede lo stesso coll'ossido di zinco.

Quando lo si riscalda con un eccesso di potassa alla temperatura di 150 gradi, si trasforma in ossalato ed acetato di questa base, nell'egual modo dell'acido citrico. L'acido malico, quando non sia purificato da ogni materia estrattiva, non può decomporre intieramente il carbonato di calce, se non trovandosi in quantità sufficiente per formare un bimalato. Quando è puro si satura completamente cimentato colla creta. La formazione di questo bimalato, che gode di una certa solubilità nell'acqua, accadendo tutte le volte che si tenta di saturare l'acido malico impuro colla creta, offre un mezzo facile di isolarlo da un gran numero d'acidi, come sarebbero l'acido citrico, l'acido tartarico, l'acido paratartarico, l'acido ossalico, che nella medesima circostanza, formano sali neutri quasi insolubili.

L'acido malico resta sempre idratato, quando non è combinato colle basi. Secondo il sig. Liebig, la sua composizione è esattamente somigliante a quella dell'acido citrico. Si ha dunque $C^8 H^4 O^4$ per l'acido anidro e $C^8 H^4 O_4, H^2 O$ per l'acido idratato. Si noterà, relativamente all'acido malico, non esservi incertezza alcuna sulla sua formola, come ne rimane su quella dell'acido citrico.

La preparazione dell'acido malico può eseguirsi in diversi modi. Donovan fece uso il primo delle bacche del sorbo degli uccellatori, e pervenne ad ottenerlo allo stato di purità, mediante il malato di piombo che è quasi insolubile nell'acqua fredda, e che si discioglie sensibil-

mente nell'acqua bollente. I frutti del sorbo degli uccellatori devono essere raccolti, quando sono quasi pervenuti alla loro maturanza; dopo averli pestati in un mortaro, se ne spreme il suco, che si fa bollire, e si schiarisce col bianco d'uovo. Lo si fa digerire coll'ossido di piombo, e lo si mischia coll' acetato di piombo. Il deposito di malato di piombo deve essere lavato a più riprese con acqua fredda. Lo si fa quindi bollire con acqua distillata, si filtra il liquore bollente, che lascia depositare, nel raffreddarsi, il sale di piombo sotto forma d'aghi bianchi, brillanti. Si ripete lo stesso trattamento un gran numero di volte sul residuo. Si adoperano, invece di acqua pura, liquidi che hanno abbandonato il malato di piombo e che sono ancora saturati di questo sale, da che tali liquori non racchiudono più materia colorante. Per ottener cristalli perfettamente puri si ridiscioglie il sale nell'acqua bollente, per farla cristallizzare di nuovo. Lo si riduce poi in polvere fina, lo si mescola coll'acqua, e vi si fa passare una corrente d'idrogeno solforato. Si filtra per separare il solfuro di piombo, e si concentra la dissoluzione sino a che sia ridotto a consistenza di sciroppo. Dà raffreddandosi cristalli regolari ed aghi confusi.

Il sig. Liebig prepara nel modo seguente l'acido malico purissimo. Nel suco delle bacche di sorbo, bollito con nero animale e filtrato, versa una picciola quantità di potassa per formare del bitartarato di potassa evitando più che sia possibile un eccesso d'alcali. Dopo avere evaporato, allunga il liquido d'alcool per precipitare il bitartarato formatosi. Distilla per raccogliere l'alcool sino a che il residuo abbia presa la consistenza di sciroppo e ripete lo stesso trattamento coll'alcool per finire di separare la mucilagine. Il residuo della seconda distillazione diluito con molt'acqua e misto coll' acetato di piombo, forma del malato di piombo, raccolto, lavato e decomposto dall' idrogeno solfurato. A terminare la purificazione dell'acido lo si concentra, lo si diluisce d'alcool, e lo si statura a metà coll' ammoniaca. Il bimalato sottoposto alla cristallizzazione serve poi a produrre il malato di piombo. Si può facilmente ottenere l'acido coll'azione dell'idrogeno solfurato su quest'ultimo sale.

Si può ancora far uso di un altro processo per estrarre l'acido malico dallo stesso suco. Questo processo consiste nel saturare il suco dei frutti col carbonato di calce che forma un bimalato solubile, nell' aggiungere del carbo-

nato di soda al liquido filtrato, nel farlo bollire per qualche minuto con un latte di calce che lo spoglia delle materie coloranti, nel versarvi poi dell'acetato di piombo e decomporre il precipitato coll'idrogeno solfurato. Si potrebbe anche mettere in libertà l'acido malico combinato alla calce coll'uso dell'acido solforico e separare il solfato di calcé con l'alcool, ma lo si otterrebbe meno puro.

Il suco di *semprevivo* trattato nella stessa maniera di quello delle bacche di sorbo, somministra pure dell'acido malico.

3110. *Malati.* L'acido malico contiene quattro volte più d'ossigeno degli ossidi che lo neutralizzano. Può formare, oltre i sali neutri, dei sali acidi e dei sottosali. Quasi tutti i malati neutri sono solubili nell'acqua e molti fra loro solubilissimi. Gli insolubili, o quelli dotati d'una debole solubilità, si disciolgono meglio col favor d'un eccesso d'acido, mentre in generale i malati solubilissimi allo stato neutro lo sono meno allo stato acido. I malati con eccesso di base son quasi tutti insolubili o poco solubili. Non si sa ancora a quale stato di saturazione si trovino. I sali acidi sembrano contener doppio acido dei sali neutri.

I malati neutri di potassa, di soda e d'ammoniaca sono solubilissimi e deliquescenti: i loro malati acidi sono meno solubili e cristallizzabili. Il barite forma con l'acido malico combinazioni solubilissime, le dissoluzioni delle quali lasciano coll'evaporazione masse gommose, quando il sale è neutro o con eccesso d'acido, ma il sal basico è insolubile. Il malato neutro di stronziana è solubilissimo, come quello di barite e lo si ottiene sotto la forma medesima: il sal acido di questa base è al contrario poco solubile. Lo stesso accade per i sali corrispondenti di protossido di manganese. Il perossido di ferro forma un malato neutro incristallizzabile, solubile nell'acqua e nell'alcool, deliquescente, e un sottosale di color giallo insolubile. Il malato di perossido di mercurio è incristallizzabile: l'acqua lo decompone in un sal acido che si discioglie e in un sottosale che si precipita.

I malati sottoposti all'azione del fuoco si gonfiano e si decompongono, dando i prodotti ordinarii della distillazione dei sali ad acidi vegetali. Il miglior modo di caratterizzare i malati consiste a formare del malato di piombo, ed esperimentare se il sale ottenuto posseda le proprietà che indicheremo altrove.

Malati di potassa. L'acido malico trovasi talvolta in natura combinato con la potassa. Il sal neutro attrae fortemente l'acqua igrometrica e si risolve in un liquido.

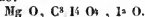
Il sale acido è inalterabile all'aria: l'alcool non lo discioglie.

Malato di barite. È un sal neutro ed anidro che si ottiene trattando l'acido malico col carbonato di barite. La saturazione è difficile ed imperfetta. Ma quando si evapora il liquido, il sal neutro si depone in croste bianche senza apparenza di cristallizzazione. Sono insolubili nell'acqua fredda e bollente. Il malato acido di barite è invece solubilissimo.

Malati di calce. 1. p. di sal neutro si discioglie in 147 p. d'acqua a 12° ed in 65 p. d'acqua bollente. La dissoluzione saturata a caldo depone, raffreddandosi, granellini cristallizzati. Il suo sapore rassomiglia a quello del salnitro. È abbastanza fusibile per liquefarsi in una massa d'apparenza resinosa nella sua dissoluzione bollente. Stando a Grottus, si discioglie facilmente nell'acqua già carica d'altri sali, come il cloruro di sodio, il cloruro di calcio, il nitrato di potassa, l'idroclorato d'ammoniaca, ec. La dissoluzione del malato di calce tiepida lascia precipitare un sottosale doppio, coll'aggiunta di un po' di potassa. Resta nel liquido un soprassale che si dissecca in una massa gommosa.

Il bimalato di calce si discioglie in 50 volte il suo peso d'acqua a 12°. Cristallizza in prismi a sei faccie, di cui due opposte sono più larghe, è insolubile nell'alcool: se ne trova in un gran numero di piante, fra le altre nel semprevivo. Ma quando lo si estrae dalle piante è misto di materie estrattive che difficilmente gli permettono di cristallizzare.

Malato di magnesio. Si incontra pure talvolta nella natura vegetale del malato di magnesio. Il sal neutro forma cristalli che non s'alterano colla loro esposizione all'aria e si disciolgono in 28 volte il loro peso d'acqua. Un eccesso d'acido lo rende deliquescente. La potassa ne precipita un sotto sale doppio. Questo sale ben disseccato racchiude:

$$Mg\ O,\ C^8\ H^4\ O^4,\ H^2\ O.$$

Quando è cristallizzato contiene inoltre $H^8\ O^4$ che possono separarsene a 150°.

Malato d'allumina. È solubile nell'acqua e diventa gommosa concentrato colla evaporazione. L'ammoniaca versata nella sua dissoluzione non produce preci-

pitato. Il che deriva dal principio generale, di cui ho già fatto parecchie volte l'applicazione. In pari modo l'ossido di rame non è precipitato che in parte dalla potassa, dalla sua combinazione con l'acido malico, e il perossido di ferro non lo è per nulla.

Malato di zinco. Il malato neutro di zinco cristallizza in prismi tetraedri. Una p. di questo sale esige per disciogliersi 55 p. d'acqua fredda, e molto meno d'acqua bollente. Ma l'acqua bollente lo decompone in sotto sale ed in sale acido. Riscaldato a 100° perde il 10 p. 100 d'acqua, diventando opaco senza sformarsi. Un calore di 120° gliene toglie ancora altrettanto e rimane allora una polvere anidra coerente che è il sal neutro secco. Il sale idratato contiene sei atomi d'acqua. Se si continua ad innalzare la temperatura, si decompone. Questo sale contiene:

1 at. acido malico	718, 24	oppure	58, 80	100
1 at. ossido zinco	503, 32		51, 20	
1 at. sale diss. a 120-122	1221, 56			

Il bimalato di zinco cristallizza facilmente in begli ottaedri a base quadrata, regolari. Contiene una quantità d'acqua, il cui ossigeno è doppio di quello della base. Fonde nella sua acqua di cristallizzazione, quando lo si riscalda, si gonfia poi e sviluppa dei vapori.

Il sottosale che produce il sal neutro, quando lo si decompone con l'acqua bollente, si presenta sotto forma di polvere bianca.

Malato di piombo. Si discioglie appena sensibilmente nell'acqua fredda; l'acqua bollente ne prende una certa quantità che abbandona, durante il raffreddamento, in pagliuzze bianche e brillanti. Precipitato nei liquidi freddi sembra a prima giunta pulverulento; ma prende spontaneamente, e soprattutto con l'aiuto d'un leggero calore, un aspetto cristallino. La temperatura dell'acqua bollente basta a fonderlo, e diventa allora più difficile a disciogliersi nell'acqua. A saturarne l'acqua bollente bisogna aggiungerlo in piccole porzioni in istato di polvere fina. Non si sa se sia anidro. Il sale anidro sarebbe formato di

1 at. ossido di piombo	1394, 50	oppure	66, 0
1 at. acido malico	718, 24		34, 0
	2112, 74		100, 0

Il che poco differisce dalle analisi conosciute del sal

disseccato. Il malato di piombo forma, con quello d'ammoniaca, un sal doppio, solubile e incristallizzabile, e con quello di zinco un sale insolubile che si ottiene mescolando soluzioni di acetato di piombo e di malato di zinco.

Malato d'argento. Mescolando le dissoluzioni di nitrato neutro d'argento e di bimalato d'ammoniaca, si ottiene un precipitato di malato d'argento neutro, granuloso, d'un bianco luccicante che diventa giallo ad una forte disseccazione. Riscaldato dopo la disseccazione fonde e si decompone gonfiandosi un poco e ripigliando un odore empireumatico. Rimane dell'argento metallico. Questo sale è solubile nell'acqua bollente, ma prova in pari tempo una riduzione e si deposita dell'argento metallico.

Acido maleico.

VAUQUELIN. *Ann. di chim. e di fis.*, t. VI, p. 337.
BRACONNOT. *Ann. di chim. e di fis.*, t. VIII, p. 149.
LASSAIGNE. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XI, p. 93.
PELOUZE. *Ann. di chim. e di fis.*, tom. LV, p. 72.

3111. Ad ottenere questo acido basta distillar l'acido malico a 200°. Si sviluppa un liquido che cristallizza ben tosto ed interamente consiste in acido maleico.

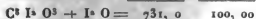
I cristalli che si formano sono idratati, ma verso 160°, perdono ancora dell'acqua, e si convertono in acido maleico anidro. Riscaldati ad una temperatura fra i 130 e 160° perdono ancora dell'acqua, purchè questa venga immediatamente sottratta all'azione del residuo; perchè nel caso in cui può ricadere su lui, l'acido maleico si trasforma in acido paramaleico.

L'acido maleico forma cristalli in prismi obliqui, inalterabili all'aria. Il suo sapore è d'un acidità pronunciatissima, accompagnata da una sensazione nauseante, spiacevolissima. Entra in fusione a 135° e cristallizza col raffreddamento in una massa color madreperla, formata d'aghi divergenti. Verso i 160° bolle, e si sublima sotto forma d'aghi sottili. Gettato sur ardenti carboni, spande un fumo bianco acido e soffocante. Si discioglie nel doppio del suo peso d'acqua a 10°. È solubilissimo nell'alcool anidro.

La dissoluzione d'acido maleico non precipita l'acqua di calce, e forma nella dissoluzione d'acetato di piombo fiocchi bianchi, che diventano poco a poco semitrasparenti e simili ad amido cotto. Diluiti nell'acqua e gettati sur un filtro, diminuiscono poco a poco di volume,

e si trovano convertiti in breve tempo in aghi brillanti e perlati.

L'acido maleico idratato contiene

8 at. carbonio	306, o	41, 84
4 at. idrogeno	25, o	3, 41
4 at. ossigeno	400, o	54, 75
$C^8 I^2 O^3 + I^2 O =$	731, o	100, 00

In questo stato sarebbe isomerico coll'acido citrico anidro. Ma gli si può togliere l'acqua e allora non rassomiglia più all'acido citrico comune.

L'acido maleico secco esiste non solo nei sali, ma può ottenersi con semplici distillazioni lente, ove si ha cura di raccogliere a parte gli ultimi prodotti: al che senza dubbio più facilmente perverrebbesi, facendosi uso di acido fosforico anidro per prender l'acqua. L'acido anidro fonde verso i 57° e bolle a 276°. È ben più alterabile dell'acido idratato, e riscaldato un po' al di là del suo punto di ebollizione somministra dei gaz e si colora.

Contiene

8 at. carbonio	306, 08	49 45
2 at. idrogeno	12, 50	2 02
3 at. ossigeno	300, 00	48, 53
	618, 58	100, 00

Maleati. Sali che non furono studiati; quando sono neutri l'acido contiene tre volte più d'ossigeno della base. Questi sali generalmente solubili rassomigliano ai succinati nelle loro principali reazioni.

Maleato di potassa. Cristallizza a mo' di foglie di felci ed attrae leggermente l'umidità dell'aria.

Maleato di barite. Sale mediocremente solubile, che cristallizza in pagliuzze lucide. Comincia dal precipitarsi, mescolato col cloruro di bario e col maleato di potassa: poi torna a disciogliersi e finalmente cristallizza sulle pareti del vase. Versando dell'acido maleico nell'acqua di barite si forma un precipitato bianco, che si cambia di lì a qualche momento in pagliuzze cristalline. Un eccesso d'acqua di barite torna a disciogliere il precipitato.

Maleato di calce. Forma piccoli aghi, poco solubili, inalterabili all'acqua. Pure una dissoluzione concentrata di cloruro di calcio non turba il maleato di potassa: il misto lascia solo depositare il maleato di calce in capo ad alcuni giorni. Formato una volta, questo sale torna difficilmente a disciogliersi.

Maleato di piombo. È un poco solubile; abbiamo già parlato dei fenomeni presentati da questo sale quando è prodotto da una doppia decomposizione. Aggiungeremo qui, che versando l'acetato di piombo in una dissoluzione allungatissima d'acido maleico, si ottiene in capo ad alcuni minuti un precipitato biaaco, in lamine brillanti e micacee. Con dissoluzioni concentrate e con un eccesso di acetato di piombo, il liquore si rappiglia in una massa tremolante che cangiasi anch'essa poco a poco in cristalli micacei.

Il maleato di piombo cristallizzato contiene 15, 5 per cento di acqua di cristallizzazione stando al signor Pelouze che gli assegna però la formola seguente:

1 at. acido maleico	618, 5	26, 3
1 at. ossido di piombo	1395, 0	59, 3
6 at. acqua	337, 5	14, 4
	2351, 0	100, 0

Acido paramaleico.

Braconnot. *Ann. di chim. e fis.*, t. VIII, p. 149.
Lassaigne. *Ann. di chim. e fis.*, t. XI, p. 93.
Pelouze. *Ann. di chim. e fis.*, t. LV, p. 72.

3112. Questo acido si forma in piccola quantità ogni qualvolta si distilla l'acido malico, quantità però che aumenta di molto se lungo tempo si riscalda quest'acido ad una temperatura di circa 150°.

Si può però ottenerlo per via dell'acido maleico, al qual fine basta riscaldar quest'ultimo a lungo a 135° od anche farlo bollire per molto tempo in un tubo lungo e stretto, in modo che l'acqua sviluppata sia incessantemente costretta a ricadere sull'acido.

L'acido paramaleico cristallizza in prismi larghi, incolori, esaedri o romboidali, striati e generalmente sottili. Il suo punto di fusione cade ad un'alta temperatura, e non si volatilizza che al disopra dei 200°.

Esige circa dugento parti d'acqua per disciogliersi. Il suo sapore è assolutamente acido.

Il paramaleato di potassa cristallizza in lamine prismatiche, radiate: è solubilissimo: lo stesso dicasi dei paramelati di soda e d'ammoniaca.

I paramaelati di calce, di barite, e di stronziana sono solubili; così pure l'acido paramaleico non precipita le dissoluzioni acquose di tali basi.

Il paramaleato di perossido di ferro è al contrario in-

solubile. È un precipitato analogo al succinato di questa base.

Il paramaleato di rame, pure insolubile, è un precipitato di un bel verde.

Il paramaleato di piombo può ottenersi con una doppia decomposizione, od anche versando una dissoluzione d'acido paramaleico in un sale di piombo. Quest'acido forma a freddo, nell'acetato di piombo, un precipitato che non cristallizza come nel maleato. A caldo il precipitato si discioglie e cristallizza confusamente raffreddandosi.

Il paramaleato di piombo possede non solo la stessa composizione fondamentale del maleato, ma contiene ancora la stessa quantità d'acqua di cristallizzazione.

L'acido paramaleico precipita il nitrato d'argento e forma un sale notevolmente insolubile. Una parte d'acido, disciolta in 200,000 parti d'acqua, forma un sensibilissimo turbamento nel nitrato d'argento. Il precipitato si discioglie perfettamente nell'acido nitrico. Così, quantunque l'acido paramaleico sia già sensibilissimo ai sali d'argento, i paramaleati solubili lo sono ancora di più.

L'acido paramaleico cristallizzato contiene dell'acqua e si rappresenta con

$$C^8\ I^2\ O^3\ ,\ I^2\ O.$$

L'acido paramaleico anidro, tal quale esiste nei sali, contiene $C^8\ I^2\ O^3$. Nei due casi ha dunque la stessa composizione dell'acido maleico.

Acido meconico.

SEGUIN. *Ann. di chim.*, tom. XCII, pag. 225.
SERTUERNER. *Ann. di chim. e fis.*, t. V, p. 21.
VOGEL. *Gior. di farmacia*, t. VI, p. 179.
ROBINET. *Id.* tom. XI, pag. 370.
PETIT. *Id.* tom. XIII, pag. 170.
R. HARE. *Id.* tom. XIV, pag. 65.
ROBIQUET, *Ann. di chim. e fis.*, tom. LI, pag. 225 e tom. LIII, pag. 425.
LIEBIG. *Ann. di chim. e fis.*, t. LIV, p. 26.

3113. L'acido meconico si trova nell'oppio ove fu primamente accennato da Seguin nel 1804. Il sig. Sertuerner, che dal canto suo lo riconobbe nel 1805, gli ha poi dato il nome che porta. È rimasto lungo tempo confuso coi due acidi che derivano dalla sua decomposizione operata dall'acqua bollente ed alla distillazione secca.

La formazione dell'acido meconico è stata determinata dal sig. Liebig, che la trovò composta di

C^{14}	535, 06 —	42, 46
I^4	25, 00 —	1, 98
O^7	700, 00 —	55, 56
	1260, 06	100, 00

L'acido meconico cristallizzato è inalterabile all'aria. Sottoposto ad una temperatura di 100 o 120°, perde 21, 5 per 100 del suo peso. Ma non abbandona solo la sua acqua, perchè a questa temperatura sviluppa già dell'acido carbonico e ne è in parte decomposto. L'acido diventa poco a poco bianco ed opaco. Questo effetto è prontissimo, quando si fa salire la temperatura sino ai 110 o 120°, il che determina una pronta formazion di vapore d'acqua sotto l'influenza della quale prova questa parziale decomposizione. Ma un tale effetto si riproduce se ponesi a contatto con una nuova quantità di acqua. Quando l'acido meconico s'altera sotto l'influenza dell'acqua, perdendo dell'acido carbonico, passa allo stato d'acido metameconico. Nella disseccazione dell'acido meconico si forma poca quantità di quest'acido nuovo. L'acido meconico disseccato, ridisciolto nell'acqua, cristallizza quasi interamente colla sua ordinaria trasparenza e sotto la sua primitiva forma.

L'acido meconico disseccato si distrugge interamente, quando si porta la temperatura a sufficiente grado. Distilla primamente un acido particolare al quale si è dato il nome d'acido piro-meconico. È accompagnato da un po' d'acqua e d'acido acetico, ed è pochissimo colorato nei primi momenti. Passa poi alla distillazione un olio che si fissa, si sviluppa un po' d'acido carbonico e pochissimo gaz infiammabile. Alla fine della operazione si sublimano alla volta del matraccio alcuni aghi ramificati e d'un bianco sporco, d'un secondo acido particolare poco fusibile e poco solubile, le proprietà del quale non si sono abbastanza studiate. Questi cristalli spariscono lasciando crescere il calorico nell'apparecchio distillatorio.

L'acido meconico si discioglie benissimo nell'acqua soprattutto a caldo. 1 parte di questo acido non esige più di 4 parti d'acqua calda per disciogliersi. Il liquore che ne deriva, sottoposto ad una prolungata ebollizione, diventa poco a poco giallastro, poi rosso bruno cupo. Si sviluppa in pari tempo dell'acido carbonico e l'acido meconico si converte in acido metameconico sul quale

l'acqua non ha più azion distruttiva. Questo cambiamento può prodursi col calore di bagnomaria mantenuto per parecchi giorni di seguito. Il nuovo acido si precipita durante il raffreddamento. Si produce meglio ancora quando si fa bollire un meconato con un acido capace di decomporlo impadronendosi della sua base.

I cristalli d'acido meconico sono scaglie bianche trasparenti e micacee. A freddo o ad un lene calore gli acidi idroclorico e solforico non l'alterano. L'acido nitrico poco diluito lo distrugge e produce dell'acido ossalico.

Quando si vuol procurarsi l'acido meconico contenuto nell'oppio si tratta, secondo il processo del sig. W. Gregory per la estrazione della morfina, l'infusione d'oppio fatta con dell'acqua inacidita d'acido solforico colla quantità di cloruro di calcio conveniente a precipitare gli acidi solforico e meconico in combinazione colla calce. Si lava primamente il deposito con dell'acqua e poi con dell'alcool bollente. Si sciolgono poi 100 parti d'acqua che si riscaldano a 90°. Vi si aggiunge poco a poco vivamente agitando tanto acido idroclorico puro quanto ne occorre per disciogliere il meconato di calce che forma la maggior parte del precipitato. Rimane del solfato di calce. Si versa immediatamente il liquore sur un filtro lavato coll'acido idroclorico, e deposita raffreddandosi molti cristalli leggieri e brillanti di bimeconato di calce. Si comprimono in una tela, si ridisciolgono a caldo, vi si aggiungono 5 parti d'acido idroclorico. Si riscalda ancora qualche momento evitando d'innalzare il calore sino a 100°. Si lascia poi raffreddare e si depositano cristalli d'acido meconico. Talvolta sono misti di bimeconato di calce più leggiero e talvolta più bianco. Bisogna al ricominciare il trattamento coll'acido idroclorico separare i cristalli del sal calcareo colla levigazione.

A purificare l'acido meconico della materia colorante, il sig. Robiquet consiglia di stritolarlo e saturarlo con una dissoluzione diluita di potassa caustica, di disciogliere a caldo in piccola quantità d'acqua il meconato di potassa, di lasciarlo raffreddare e comprimere il residuo che si ottiene. Si discioglie poi il sale di nuovo per farlo ancora cristallizzare, e lo si décompone, come il meconato di calce coll'acido idroclorico.

Gli altri processi usati per l'estrazione della morfina, sono meno utili quando si vuol ottenere l'acido meconico. Si può però procurarsene col trattamento dei residui. Quando si fa bollire l'infusione d'oppio col magnesio

caustico l'acido meconico forma con questa base un sottosale insolubile. Quando si versa dell'ammoniaca nell'infusione, l'acido meconico forma un sal doppio di calce e d'ammoniaca di cui la maggior parte si precipita, ed una parte ne resta disciolta.

L'acido meconico fu detto potente contro il verme solitario.

3114. *Meconati*. La storia dei meconati è oscurissima, a cagione degli acidi diversi che si sono confusi con un solo. Questi sali possono trovarsi allo stato neutro, allo stato di sali acidi ed allo stato di sotto-sali. I meconati acidi ritengono con molta forza la base alla quale sono combinati, e gli acidi potenti non gliela levano che con molta difficoltà.

Carattere notevolissimo dell'acido meconico e dei meconati si è la formazione, col perossido di ferro, d'un sale d'un bel rosso estremamente carico. L'azione del calore dell'acido solforoso o del protossido di stagno distruggono questo colore: ma la ossidazione prodotta dall'aria, e più prontamente dall'acido nitrico, la fa ricomparire.

I meconati di potassa e d'ammoniaca perdono della loro solubilità con un eccesso d'acido: ma i meconati di barite, stronziana, calce, ossido di piombo, sono poco solubili o insolubili nell'acqua se neutri, e divengono notabilmente solubili con un eccesso d'acido. I meconati sono generalmente parlando insolubili nell'alcool, e si può preparare il meconato di soda precipitandolo in una infusione alcoolica d'oppio coll'acetato di soda disciolto nell'alcool. Si può ottenerlo pure facendo digerire il meconato di barite col solfato di soda in dissoluzione.

Meconato di piombo. Questo sale è anidro e sensibilmente insolubile nell'acqua. L'idrogeno solforato, agendo sul meconato di piombo in sospensione nell'acqua, ne mette l'acido in libertà.

Meconato d'argento. Quando si versa in una dissoluzione di acido meconico del nitrato d'argento, e vi si aggiunge un po' più di acido nitrico del necessario a disciogliere il precipitato di meconato di argento, basta riscaldare un poco per convertirlo in cianuro d'argento. Il liquore dapprima limpido offre una ricca reazione senza sviluppo d'acido nitroso e si riempie di grossi fiocchi di cianuro. Il liquore soprannuotante ritiene dell'ossalato d'argento che si può precipitare con una aggiunta

preparata d'ammoniaca. Liebig, a cui è dovuta una tale osservazione, nota che un eccesso d'acido nitrico darebbe molto ossalato, e non cianuro.

Acido metameconico.

3115. È meno solubile dell'acido meconico. I suoi cristalli son duri e granulosi, e non si disciolgono che in sedici volte almeno il loro peso d'acqua. L'acido idroclorico non l'altera. L'acido solforico solo lo distrugge dopo un'ebollizione prolungata: l'acido nitrico lo converte in acido ossalico.

Distillato dà dell'acido pirομeconico.

L'acido metameconico arrossa fortemente i sali di perossido di ferro come l'acido meconico. Forma con la potassa e l'ammoniaca sali neutri poco solubili nell'acqua: la sono di più con un eccesso d'acido.

Per preparare l'acido metameconico, bisogna decomporre alla temperatura della ebollizione il meconato di potassa o di calce coll'acido idroclorico. Lo si ottiene pure molto meno sporco di materia colorante che non l'è quando si decompone, nell'acqua, l'acido meconico libero. Lo si decolora col nero animale precipitato.

L'acido metameconico, che è anidro, contiene a detta del sig. Liebig:

24 at. carbonio	917, 24	46, 62
8 at. idrogeno	49, 87	2, 53
10 at. ossigeno	1000, 00	50, 85
	1967, 11	100, 00

Quest'acido si forma dunque in virtù d'una reazione semplicissima, perchè se lo si sottrae da

1 at. acido meconico	$C^{14} I^4 O^7$
1 at. acido carbonico	$C^2 \quad O^2$
Rimane 1/2 at. ac. metameconico	$C^{12} I^4 O^5$

Del resto quest'acido fu appena esaminato nei suoi rapporti colle basi.

Acido pirometonico.

3116. L'acido pirometonico si fonde tra i 120 e 125°, è allora scorrevole come l'olio; è interamente volatile ad un lene calore. È solubile nell'acqua è ancor più nell'alcool. Si comporta cogli acidi idroclorico, solforico e nitrico, come l'acido parameconico.

L'acido pirometonico divide coll'acido meconico, l'a-

cido parameconico, ed anche l'acido che si distilla negli ultimi momenti della decomposizione a fuoco dell'acido meconico, la proprietà di colorar in rosso i sali di perossido di ferro. I piromeconati sono generalmente solubili nell'acqua.

Gli acidi meconico e parameconico danno circa un quinto del loro peso in acido piromeconico. Lo si purifica fortemente comprimendolo e durante un certo tempo in carta asciugarina, facendolo cristallizzare dopo averlo disciolta nell'acqua.

L'opera del sig. Robiquet insegnò a distinguere gli acidi meconico, parameconico e piromeconico che prima erano stati confusi dai chimici. Ne risulta che credevasi sovente estrarre l'acido meconico propriamente detto, sottoponendo alla distillazione materie che ne contenessero, e non si otteneva che acido piromeconico le cui proprietà sono ben diverse.

L'acido piromeconico idratato sembra formato di

C^{20}	765, 2	54, 07
I^{8}	50, 0	3, 53
O^{6}	600, 0	42, 40
	1415, 2	100, 00

L'acido anidro rinchiuderebbe dal canto suo.

C^{20}	765, 2	58, 7
I^{6}	37, 5	2, 9
O^{5}	500, 0	38, 4
	1302, 7	100, 0

Quest'acido forma coll'ossido di piombo un sal neutro insolubile e anidro che contiene

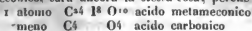
1 at. acido piromeconico	1302, 7	48, 3
1 at. protossido di piombo	1395, 0	51, 7
	2697, 7	100, 0

La produzione dell'acido piromeconico segue le regole già a tale riguardo stabilite: è rappresentata in fatti dalle seguenti formole:

1 atomo C^{14} I^{4} O^{7} acido meconico
meno C^{4} O^{4} acido carbonico

1/2 atomo C^{10} I^{4} O^{3} acido piromeconico

Se vuol farsi derivare l'acido pirometonico dall'acido metameconico, sarà ancora la stessa cosa, perchè si avrà

1 atomo	C^{24} I^{8} O^{10}	acido metameconico
meno	C^{4} O^{4}	acido carbonico
1 atomo	C^{20} I^{8} O^{6}	acido pirômeconico

Notiamo qui che l'acido pirômeconico idratato pare essere isomerico coll'acido pirocitrico secco e con l'acido piromucico idratato.

Acido tannico o concino (tannin).

Deyeux. *Giornale di fis.*, tom. XLII, pag. 401.

Seguin. *Ann. di chim.*, t. XX, p. 15,

Proust. *Ann. di chim.*, t. XXV, p. 225.

Vauquelin. *Ann. di chim.* t. XXV, p. 35, p. 32; tom. XLVI. pag. 321.

Davy. *Transazioni filosofiche*, 1803.

Trommsdorf. *Ann. di chim.*, t. LV, p. 191.

Chevreul. *Encicl. metod.*, t. VI, p. 230.

Buglione Lagrange. *Ann. di chim.*, t. LVI, p. 172.

Cadet. *Giornale di fisica*, t. III, p. 101.

Berzelius. *Ann. di chim.*, t. XCIV, p. 318 e *Ann. di chim. e fis.*, tom. XXXVII, pag. 385.

Pelletier e Caventou. *Ann. di chim. e fis.*, t. XV, pag. 337.

Laubert. *Giorn. di farm.*, t. IV, p. 65.

Pelouze. *Ann. di chim. e fis.*, t. LIV, p. 337.

3117. Sotto questo nome d'acido tannico o concino, indicasi una sostanza che sostiene essenzialissima parte nella operazione del conciare, ed è quella che combinasi con la pelle e la preserva dal putrefarsi. Il concino combinandosi col perossido di ferro dà un color nero, e forma per tal modo la base dell'inchiostro e delle tinture in nero. Le sostanze *concianti* furono argomento di moltissime indagini intraprese da valenti chimici, senza che però abbiasi potuto estrar del concino tanto puro da prendere forma cristallina.

Carattere tenuto per essenziale al concino è la proprietà di precipitare la gelatina dalla sua dissoluzione formando con questa materia un composto insolubile. Ma siccome questo precipitato può seco trascinare corpi stranieri e la gelatina è precipitata da sostanze evidentemente distinte, questo carattere non basta a definire il concino puro.

Molto a stento si può isolar l'acido tannico per ciò

solo che non cristallizza e facilmente si combina coi composti basici e coi composti acidi. Questa difficoltà spiega perchè siensi presentate come ben distinte parecchie varietà di concini naturali, quantunque sia assai verisimile che debbano ad un unico principio le proprietà che li caratterizzano.

Il nome di concino, sendo applicato a tutte le sostanze che possono precipitare la gelatina e dare coi sali di perossido di ferro un precipitato verde o azzurro cupo, si fauno due classi di concini fra quelli che troviamo formati nelle piante. L'una precipita in azzurro più o meno porporato i sali di perossido di ferro, e gli stessi sali formano con l'altra una specie di precipitato verdastro. Nelle prima di queste due classi è collocato il concino di scorza di quercia e di gallozza; e nella seconda quello di china china, di cacciù, di gomma chino, di scorze di pino e d'abete. Non può dirsi esattissima tal distinzione, fondata sul color del tannato di perossido di ferro, perchè lo stesso concino può precipitare i sali di perossido di ferro in verde, sotto una influenza alcalina, e precipitarli in azzurro o violetto sotto l'influenza degli acidi.

Oltre i concini che fanno parte delle piante, esistono sostanze d'apparenza carbonosa, osservate primamente da Hatchett e studiate poi dal sig. Chevreul, che si ottengono trattando coll'acido nitrico o l'acido solforico, certi prodotti d'origine organica, e che precipitano pure la dissoluzione di colla animale. Si chiamano concini artificiali. Ma sarebbe intempestivo nello stato presente della chimica organica, confondere tali prodotti coi concini naturali. Il concino si incontra in un gran numero di piante e in organi diversi; ma principalmente nella scorza degli alberi.

In sentenza di Davy si trovano in 100 parti delle materie seguenti, le quantità d'estratto o di concino espresse in questa tabella

	Estratto	Concino
Gallozza	37, 5 a	27, 4
Scorza di quercia intera	12, 7	6, 3
intera d'ipocastano d'India.	11, 0	4, 3
d'olmo intiera		2, 7
di salice comune		2, 2
interna bianca di vecchie querce	22, 5	15, 0
di giovani querce	23, 1	16, 0
d'ipocastano d'India . . .	18, 5	15, 2
interna colorata di querce	10, 0	4, 0

Sommaco di Sicilia	34, 3	16, 2
di Malaga	32, 5	10, 4
Thè souchong	32, 5	10, 0
The verde		8, 5
Cacciù di Bombay		54, 3
di Bengala		48, 1

3118. L'acido taunico non essendosi ottenuto in uno stato che permetta di considerarlo siccome assolutamente puro, daremo i diversi procedimeati imaginati per la sua preparazione. Possono somministrarci modo di giungere a migliore risultamento. Il più puro acido tannico che sappiasi preparare si ottiene coi seguenti processi.

Si filtra attraverso un pannolino grossolano una infusion d'acqua calda concentrata di gallozza, e si schiaccia la massa. Il liquido che passa è torbido, nè potrebbe essere chiarificato dalla filtrazione. Lo si mescola con una piccola quantità d'acido solforico diluito e si rimesta il tutto ben bene. Si forma un leggiero precipitato che seco trasporta le sostanze che turbavano il liquore, sicchè facilmente lo si può rendere limpido colla filtrazione. Vi si aggiunge cautamente una dissoluzione di carbonato di potassa, fino a che più non si produca precipitato. Questo precipitato consiste in un tannato di potassa che si raccoglie sur un filtro e si lava con acqua il più possibilmente fredda. Lo si discioglie nell'acido acetico diluito e bollente e abbandonato il liquido al raffreddamento, si produce un deposito bruno contenente dell'acido acetico. Si tratta la dissoluzione filtrata col sotto acetato di piombo, e il precipitato che si forma è lavato e diluito nell'acqua sin che è umido, e decomposto in una corrente d'idrogeno solforato. Il liquido ottenuto è evaporato nel vuoto al disopra d'un vaso con del carbonato di potassa. Il concino resta sul vase in scaglie gommose, d'un giallo chiaro, trasparente e sfogliate, è un po' sporco di acido gallico e di materia bruna. Trattandolo successivamente dopo averlo ridotto in polvere con piccole quantità d'etere si discioglie l'acido gallico. Il residuo posto a contatto con la quantità d'etere solforico necessaria, si discioglie quasi interamente e lascia una combinazione insolubile di materia bruna e di conciuo. La dissoluzione non deve contenere che acido tannico; è incoloro.

Si può ancora estrarre il concino dalla gallozza nel modo seguente. Si prepara un'infusione, la si filtra, vi si versa dell'ammoniaca fino a che più non sia se non

leggermente acida: vi si aggiunge allora del cloruro di bario disciolto, sino a che più non si formi precipitato. Si lascia deporre in una boccia piena e turata il liquido in cui s'è formato il gallato di barite. Si decanta, si filtra il deposito e lo si lava ad acqua fredda. L'aria lo rende un po' grigiastro. Ma l'acido acetico disciogliendo il tannato di barite, lascia insoluta la materia grigia verde, che s'è formata a spese d'una piccola quantità d'acido tannico distrutta dall'aria. La dissoluzione è trattata col sotto acetato di piombo, e il precipitato è decomposto dall'idrogeno solforato.

Ad ottenere il conciuo di china china, si fa digerire questa scoria frantumata con acqua acidulata. L'acido entra in combinazione colle basi vegetali che trovansi nella scorza. e il concino posto in libertà si discioglie.

Trattando il liquido col carbonato di potassa o la magnesia idratata si ottiene un precipitato di tannato di queste basi. Si lava il precipitato, vi si versa dell'acido acetico, che lascia senza disciogliergli una massa rossastra, si filtra la dissoluzione, la si mescola con del sotto-acetato di piombo che ne precipita un tannato di piombo che si tratta coll'idrogeno solforato, per mettere in libertà l'acido tannico. Si evapora la soluzione filtrata del concino, difeso dal contatto dell'aria, e resta sporco d'un pò di materia colorata di cui lo si sbarazza tornandolo a disciogliere in una piccola quantità d'acqua.

Si può estrarre il concino dal cacciù, precipitandolo dalla dissoluzione acquea di questo estratto con una quantità conveniente d'acido solforico concentrato, con la quale si combina. Si lava questo composto con dell'acido solforico diluito. lo si discioglie nell'acqua, e si satura col carbonato di piombo l'acido solforico. Per estrarre il concino dalla gomma chino, se ne precipita, combinata coll'acido solforico, la sua dissoluzione nell'acqua. Si lava con un pò d'acqua fredda il precipitato ottenuto, lo si discioglie nell'acqua bollente, si filtra il liquor raffreddato, e si satura l'acido solforico con l'acqua di barite, poco a poco aggiunta sino a che la dissoluzione filtrata più non manifesti alcuno turbamento col cloruro di bario acido. Non resta più che evaporare il liquido chiaro nel vuoto.

La scorza interna del pino e dell'abete somministra una infusione, che, quando è fresca, forma coi sali di perossido di ferro un precipitato azzurro fosco ed un liquido d'un verde carico. Trattato coll'acetato di piombo questa in-

fusione dà del precipitato di tannato di piombo, di cui l'acido colora in verde i sali di perossido di ferro.

Abbiamo dovuto far conoscere questi diversi procedimenti, dati o modificati da Berzelius, a cagione del vantaggio che si può trarne negli studii analitici. Ma in quanto spetta alla preparazione del conciuo, bisogna aver ricorso al processo del sig. Pelouze, già immaginato da Lanbert sono parecchi anni. Questo processo ha per base il trattamento diretto della noce di galla coll'etere.

Laubert ponea, a cagion d'esempio, due once di galozza in infusione in quattro once d'etere per ventiquattr'ore. Il prodotto filtrato ed evaporato a secco, gli dava, colla evaporazione, del conciuo contenente un po' d'acido gallico. Ripigliando la stessa galozza coll'etere si otteneva del conciuo abbastanza puro.

319. Pelouze adopera l'apparecchio che i sig. Robiquet e Boutron hanno applicato alla preparazione dell'amigdalina, consistente in una giunta lunga e stretta posante sur una tazza ordinaria, chiusa all'estremità superiore da un turacciolo di cristallo.

Si introduce da prima un pezzetto di cotone nel collo della giunta, e superiormente della noce di galla ridotta in polvere fina. Si comprime leggermente questa polvere e quando il suo volume è ridotto alla metà della capacità della giunta, si termina di empirla con dell'etere solforico di commercio. si tura imperfettamente l'apparecchio e lo si abbandona a sè stesso.

Il dì dopo si trovano nelle tazza due strati ben distinti di liquido: l'uno leggerissimo e fluidissimo che occupa la parte superiore: l'altro, molto più denso, leggermente colorato d'ambra, d'aspetto sciropposo, rimane in fondo al vaso. Si cessa dal trattare la polvere di galla, quando si è certi che il volume di questo ultimo liquido non aumenta più sensibilmente. Allora si versano i due liquidi in un imbuto, di cui si tiene il becco turato col dito. Di lì a pochi istanti, e quando sieno formati i due strati. si lascia cadere il più pesante in una capsula, si mette l'altro in disparte per distillarlo e ritirarne l'etere che ne forma la maggior parte. Si lava a parecchie riprese il liquido denso con dell'etere solforico puro, e lo si porta poi in una stufa o sotto il recipiente d'una macchina pneumatica. Se ne sviluppano copiosi vapori d'etere e un po' di vapor acqueo: la materia aumenta considerevolmente di volume e lascia un residuo spugnoso, non cristallino, brillantissimo, talvolta incoloro, ma più sovente di un color leggermente giallastro.

Questo residuo è concino purissimo ed astringentissimo senza alcun misto di sapor amaro.

Il liquido che surnuota al concino sciropposo, non fu sottoposto ad esperimenti: è principalmente formato d'etere, d'acqua, d'acido gallico, e di un po' di concino, e contiene inoltre materie indeterminate.

Di cento parti di gallozza, se ne ritirano 35 a 40 di concino coll' indicato processo.

Per gli altri processi i diversi agenti che servono alla sua estrazione, possono fargli subire una modificazione più o meno profonda, perchè il concino è uno dei corpi meno stabili che si conoscano. L'aria sola basterebbe ad alterarlo nelle manipolazioni un po' lunghe che questi processi esigono. Finalmente il concino è accompagnato nei vegetabili da materie coloranti di cui è difficile ed anche impossibile sbarazzarlo compiutamente operata che se ne sia la dissoluzione. Il processo del signor Pelouze non presenta alcuno inconveniente, perchè non solo non si adoperano nè acidi nè alcali, ma non si opera nemmeno sur una dissoluzione di gallozza.

Quando si sostituisce all'etere acqueo dell'etere anidro e della gallozza ben disseccata, non si ottiene del concino. Quando da un'altra parte si agita del concino secco con dell' etere distillato sul cloruro di calcio, se ne discioglie una piccolissima quantità, e tutto il resto si precipita allo stato pulverulento. Con l' etere acqueo si ottiene in capo ad alcuni istanti un liquido densissimo, interamente somigliante a quello dello strato che si forma in fondo alla carafa nella preparazione del concino.

E però di tutti i corpi che costituiscono la gallozza il più solubile nell' acqua, quello che ha maggior affinità con questo liquido, è il concino. Quando si mette in contatto della gallozza in polvere finissima con dell' etere acqueo il concino s'impadronisce dell'acqua contenuta in questo etere, forma con essa e con una certa quantità d' etere uno sciroppo densissimo che poco a poco è spinto dalla giunta nella carafa dagli strati superiori d' etere. I liquidi sono appena colorati, mentre se si riprende il residuo di gallozza coll'acqua distillata se ne estrae un liquido di rosso bruno, che contiene in dissoluzione tutte le materie coloranti della gallozza.

3120. Il concino è incoloro: possiede un sapore astringente portato al più alto grado: è inodoro, l'acqua lo discioglie in considerevolissima quantità; la dissoluzione arrossa il tornasole. Questa decompone i carbonati alcalini con

effervescenza e forma con la maggior parte delle dissoluzioni metalliche precipitati che sono veri concini. I sali di ferro al *minimum* non la turbano, ma precipitano abbondantemente un azzurro carico coi sali di ferro perossidati.

L'alcool e l'etere disciolgono il concino, ma molto meno dell'acqua ed in quantità tanto più debole, quanto più si avvicinano allo stato anidro.

Non si potè ottenere il concino cristallizzato quantunque siasi adoperato per riuscirvi un gran numero di dissolventi. Arso sur una lamina di platino non vi lascia alcuna traccia di residuo.

Una dissoluzione concentrata di concino è abbondantemente precipitata in bianco dagli acidi idroclorico, nitrico, fosforico ed arsenico, ma non dagli acidi ossalico, tartarico, lattico, acetico, citrico, succinico e selenioso; nemmeno il gas acido solforoso produce precipitato.

L'acido nitrico riscaldato col concino, lo decompone rapidamente, produce molti vapori rutilanti e un'abbondante cristallizzazione di acido ossalico.

I sali di cinconina, di chinina, di brucinia, di strichnina, di codeina, di narcotina e di morfina formano colla soluzione di concino precipitati bianchi poco solubili nell'acqua, ma solubilissimi nell'acido acetico.

L'infusione di noce di galla, preparata già da molto tempo, non precipita i sali di morfina, ma quando è fresca, precipita, a guisa del concino medesimo, i sali di morfina perfettamente puri. Ciò proviene senza dubbio dalla presenza dell'acido gallico che si forma col tempo in questa infusione. Una soluzione fredda di quest'ultimo acido discioglie facilmente, in fatti, il precipitato formato nei sali di morfina, sia dal concino, sia dall'infusione della stessa noce di galla.

Il concino, versato in una dissoluzione di gelatina, essendo questa in eccesso, vi produce un precipitato bianco, opaco, solubile soprattutto a caldo, nel liquore che gli soprannuota; ma se al contrario predomina il concino, il precipitato, invece di sciogliersi quando si riscalda, si rappiglia sotto forma d'una specie di membrana grigiastra elasticissima.

In ambedue i casi, il liquido filtrato colorisce fortemente in azzurro i sali di ferro al *massimo*.

L'insolubilità del composto di concino e della gelatina, aveva fatto credere fosse un modo di accertarsi della purezza del concino, e della assenza o della presenza del-

l'acido gallico in questo principio immediato; ma una tale insolubilità se non nell'acqua, almeno nei diversi reattivi che può tenere in dissoluzione, non è ancora sufficiente come è facile persuadersene. Il sig. Pelouze si servì di un altro mezzo che riuscì completamente e che consiste a lasciare in contatto durante alcune ore, il concino che si vuole esaminare, con un pezzetto di pelle purgata, colla calce, e nello stato in cui s'introduce nelle fosse colla polvere di concia nelle operazioni di acconciatura. Si agita di tempo in tempo, e poscia si filtra. Quando il concino è puro, viene assorbito interamente dal pezzetto di pelle; l'acqua che lo teneva in dissoluzione, non produce il più leggiero segno di colorazione coi sali di ferro; è senza sapore e non lascia alcun residuo coll'evaporazione. Se il concino racchiude la più lieve traccia d'acido gallico, il liquore colora sensibilissimamente i sali di ferro in azzurro.

L'allumina in ghiaccio agitata con una dissoluzione di concino, l'assorbe rapidamente, e forma un composto insolubile, perchè il liquore filtrato non tinge in azzurro i sali di ferro. L'acido gallico si comporta nel modo stesso.

Sottomettendo il concino alla temperatura dell'olio bollente, non si forma che dell'acqua, dell'acido carbonico puro, ed un residuo abbondante d'acido metagallico, vale a dire i medesimi prodotti che si ottengono coll'acido gallico. Ma non si può evitare col concino la produzione d'una quantità molto notabile di acido metagallico, per cura che si abbia di mantenere la temperatura stazionaria, e più bassa che lo comporti la reazione.

Secondo le antiche esperienze del signor Berzelius e quelle più recenti del sig. Pelouze, il concino più puro è formato di:

36 at. carbonio	——	1377, 36 ovvero	51, 40
16 at. idrogeno	——	100, 00	3, 51
12 at. ossigeno	——	1200, 00	45, 09
acido tannico	——	2677, 36	100, 00

L'uso del concino è di alta importanza. Forma la base dell'arte del conciatore, nella quale si piglia nella corteccia della quercia, nel sommaco, e tal volta nella corteccia di pino e di abete, per le specie di cuoi di inferior qualità nei paesi settentrionali.

Si fa uso di concino di diversa origine, pella tintura in nero. Entra essenzialmente nella preparazione dell'inchiostro ordinario.

3121. Il concino è un medicamento stitico e molto corroborante, che si adopera, non solamente per uso interno, ma ancora esterno, in virtù di sua proprietà astringente. Fa parte di un grandissimo numero di materie medicamentali, all'efficacia dei quali contribuisce. Alcuni pensano pure che entri per qualche cosa nelle virtù della corteccia della chinachina.

Già da alcuni anni si è fatta un'applicazione del concino per riparare il guasto cui vanno talvolta soggetti i vini bianchi naturali e spumeggianti e che deriva da una sostanza cui si diede nome di glaiadina, proveniente dal glutine, o da qualche materia analoga esistente nell'uva. Questa materia eccita nello zuccaro una fermentazione che chiamasi viscosa, e che lo cangia in un corpo d'aspetto viscoso. Lo zuccaro così modificato addensa i liquori che ne tengono in dissoluzione e gli fa filare come olio; e quando i vini trovansi in tale stato dicesi che sono grassi, densi, filanti.

Talvolta l'acido carbonico che formasi in seno al liquido carico di gelatina lo separa dal dissolvente e se ne sta ostinatamente in sospensione. Il vino è allora lattiginoso, pesante.

Il concino formando colla gelatina una combinazione insolubile, che non prova difficoltà a depositarsi, la sua aggiunta, impedisce o arresta la fermentazione viscosa e corregge i vini guasti. Il concino del sig. Pelouze è opportunissimo a ciò; dieci a venti grani di questo concino per ogni bottiglia bastano a rendere ai vini grassi o pesanti il loro aspetto naturale.

Quando temesi che queste proprietà non si manifestano nei vini, a prevenirle sarà ottimo consiglio aggiungere una sostanza concinante, come per esempio alcune once di gallozza. I vini rossi non hanno bisogno di tali precauzioni.

3122. *Tannati* L'acido tannico, estratto dalla noce di galla, forma sali che non possedono generalmente, che una debole solubilità, fra i quali ve ne son molti di compiutamente insolubili nell'acqua. Sono senza colore, quando la loro base è un ossido bianco, e diversamente colorati, quando la loro base è un ossido colorato.

Si adopera sovente come reattivo il concino puro od anche l'infusione di noce di galla. Le dissoluzioni saline adoperate per questo reattivo non devono essere acide; perchè un eccesso d'acido può impedire la formazione del precipitato alterarne il colore che nei casi dei sali di ferro

o di titanio è veramente caratteristico e permette di quasi subito riconoscere questi metalli. Quando il sale sperimentato racchiude un acido minerale, il precipitato si ottiene altronde più difficilmente che adoperandosi un acetato od un sale contenente un acido organico. Per tali ragioni l'uso dell'acido tannico o dell'infusione di noce di galla è limitato come reattivo. Nelle circostanze favorevoli, il colore del precipitato è quale lo indica la tavola seguente.

Tavola del colore dei precipitati formati nelle dissoluzioni saline per l'infusione delle noci di galla.

Sali di protossido di manganese	senza precipitato
di protossido di ferro	idem.
di perossido di ferro	azzurro nero porpora
di stagno	giallastro
di zinco	senza precipitato
di cadmio	idem.
di niccolo	verde-giallastro
di cobalto	bianco-giallastro
di cerio	giallastro
di deutossido di rame	grigio
di titanio	sanguigno
di tellurio	giallo isabella
d'antimonio	bianco
di cromo	bianco
di tantalo	d'arancio
di molibdeno	bruno
di piombo	bianco
d'uranio	rosso-bruno
di bismuto	aranciato
d'argento	giallo sporco
di platino	verde cupo
d'oro	bruno
d'osmio	purpureo azzurrastro

Quando l'acido tannico è saturato da una base, l'aggiunta d'un acido è necessaria a farlo capace di precipitar la gelatina.

Tannato di potassa. Il concino puro forma con la potassa una combinazione poco solubile nell'acqua, e solubile appena nell'alcool. Si precipita misto a soluzioni poco diluite di concino e d'idrato, di carbonato o di bicarbonato di potassa. Questo sale presentasi allo stato d'idrato sotto forma d'una massa bianca gelatinosa. Secco

ha un aspetto terreo, il suo sapore è puramente astringente, e non esercita reazione alcuna sui concini vegetali. Esiste un sale con eccesso d'alcali, ma non con eccesso d'acido.

Il concino di china china combinato con la potassa forma un sale che si distrugge più rapidamente ancora del concino libero, assorbendo l'ossigeno e colorandosi in rosso. Il concino preparato per mezzo del cacciù o del kino, non è precipitato allo stato del tannato di potassa dal carbonato di questa base.

Tannato di soda. Questo sale allo stato neutro è più solubile di quello di potassa, e il sal basico è più solubile ancora del sal neutro. Il tannato di soda basico reagisce debolmente a mo' degli alcali e forma colla evaporazione spontanea di sua dissoluzione lamine gialle cristalline.

Tannato di barite. Questo sale allo stato neutro è assai poco solubile nell'acqua, segnatamente a freddo. Si discoglie meglio nell'acido acetico o in un eccesso d'acido tannico.

La stronziana si comporta con l'acido tannico come la barite.

Tannato di calce. Il sottosale è insolubile. Il sal neutro si discioglie in una quantità d'acqua un po' grande ed anche nell'alcool debole.

Tannato di piombo. Lo si ottiene puro versando il nitro o l'acetato di piombo in una disolluzione di concino che s'è avuto cura di lasciare in eccesso. Supponendo, cosa verisomigliantissima, che il precipitato bianco formato sia un sal neutro, la sua analisi conduce alla formola più sopra stabilita per la composizion del concino: racchiude PbO, C^{36} I^{16} O^{12}.

Tánnato di perossido di fèrro. La formola di questo sale è rappresentata da F^{2} O^{3} $(C^{36} S^{16} O^{12})^{3}$.

La qual composizione è notevole in ciò che fa vedere come il concino si comporti come gli acidi meglio definiti e si combini coi diversi acidi seguendo le stesse leggi di saturazione.

Il pertannato di ferro costituisce, propriamente parlando, la base dell'inchiostro, imperocchè, oltre al non esservi che pochissimo acido gallico nelle recenti infusioni di noce di galla, il gallato di ferro rapidamente si decompone con la ebollizione.

Tannato d' antimonio. Il tannato di protossido d'antimonio ottenuto precipitando l'emetico, si presenta sotto

forma d'un precipitato bianco, gelatinoso, di grande insolubilità. È formato come il tannato di ferro ed è rappresentato dalla formola $Sb^2 O^3 (C^{36} I^{16} O^{12})^3$.

Acido gallico.

SCHEELE. *Opusc.*, t. II, p. 224.
DEYEUX. *Giorn. di fis.*, t. XLII., p. 401.
RICHTER. *Ann. di chim.*, t. XLIX., p. 58.
TROMMSDORF. *Ann. di chim.*, t. LV., p. 191.
BUGLIONE LAGRANGE. *Ann. di chim.*, t. LX., p. 156.
BERZELIUS. *Ann. di chim. e fis.*, t. XCIV., p. 303.
BRACONNOT. *Ann. di chim. e fis.*, t. IX., p. 181.
CHEVREUL. *Encicl. metod.*, t. VI., p. 230.
PELOUZE. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LIV., p. 337.

3123. L'acido gallico si incontra col concino nella maggior parte delle scorze e degli estratti astringenti e segnatamente nella noce di galla. Ma per quanto abbinsi voluto sostenere il contrario, è certo che questi vegetabili non ne contengono che delle traccie; se ne ottiene invece una grande quantità dalle noci di galla pestate o dalla loro infusione, quando si lascia modificarsi il concino coll'azion lenta dell'aria e dell'acqua. Per tal modo può estrarsi dalla noce di galla 1/5 del suo peso d'acido gallico cristallizzato.

A procurarsi con facilità l'acido gallico, si abbandonano dunque per un mese ad una temperatura di 20 a 25°, delle noci di galla ridotte in polvere, tenendole costantemente umettate. La polvere si gonfia e si copre di muffa. Se ne esprime il liquido che la bagna; contiene molta materia colorante bruna e in quella vece in dissoluzione pochissimo acido gallico. Si discioglie poi quest'ultimo facendo bollire con dell'acqua il residuo, e i cristalli che dà il liquore espresso filtrato e raffreddato non han più bisogno che d'essere purificati col carbone animale. Basta farlo bollire con otto volte altrettanto d'acqua, ed 1/5 ad un 1/6 del loro peso di carbone animale, per avere una dissoluzione che somministra dell'acido gallico in cristalli incolori.

L'acido gallico fu analizzato da Pelouze che vi ha trovato.

14 at. carbonio	535, 64	49, 89	
6 at. idrogeno	37, 50	3, 49	100, 0
5 at. ossigeno	500, 00	46, 62	

1. at. acido gallico secco	1073, 14	90, 55	100, 0
2 at. acqua	112, 50	9, 45	

1 at. acido gal. crist. 1185, 64

Prima d'esporre le proprietà dell'acido gallico, alcune parole sulla teorica della sua preparazione possono essere utili. Ecco come Pelonze la concepisce.

Abbandonata all'aria una dissoluzione acquea dilutissima di concino, perde un po' della sua trasparenza, e lascia precipitare una materia cristallina leggermente colorata in grigio, di cui l'acido gallico forma quasi la totalità. Basta a procurarselo in uno stato di purezza perfetta il trattare la dissoluzione bollente con un po' di nero animale.

Se l'esperienza si fa in un tubo di vetro graduato, e col contatto del gas ossigeno, questo gas è lentamente assorbito e sostituito da un egual volume di acido carbonico. Vedesi in capo ad alcune settimane il liquore attraversato da numerosi aghi cristallini e incolori d'acido gallico.

Ma non così quando l'ossigeno non ha eccesso nella dissoluzione: può essere conservato indefinitamente senza la menoma alterazione. Egli è dunque chiaro che l'ossigeno interviene nella produzione dell'acido gallico.

D'altro lato si sa che la noce di galla cede all'acqua 50 centesimi circa delle materie solubili, nelle quali vi sono 40 centesimi circa di concino, e stando a Richter 3 1/2 d'acido gallico soltanto. Pure può somministrare facilmente la quinta parte del suo peso di quest'ultimo acido, quando si abbandona la sua dissoluzione ad una decomposizione spontanea. Bisogna dunque che la maggior parte dell'acido gallico che si ritira dalla noce di galla non vi preesista: deve provenir dal concino che si trasforma in acido gallico, sotto l'influenza dell'aria e dell'acqua.

L'acido gallico contiene, come vedesi, due atomi di acqua, ma li perde, andando in efflorescenza a 120°.

L'acido gallico puro, bene sbarazzato dal concino, non turba la dissoluzione di gelatina. Cristallizza in aghi setosi, d'un sapor leggermente acidulo e stittico e che esigono a detta di Braconnot. 100 p. d'acqua fredda per disciogliersi. È più solubile nell'alcool, l'etere lo discioglie pure, ma in minor quantità.

Forma nella dissoluzione del persulfato di ferro un precipitato d'un azzurro carico, molto più solubile che

non lo è il tannato di perossido di ferro. Questo precipitato si discioglie lentamente a freddo, nel liquore in seno a cui è formato. Questo si decolora quasi compiutamente in capo a l alcuni giorni; l'acido solforico ripiglia poco a poco la maggior parte dell' ossido di ferro all'acido gallico, e quest' ultimo cristallizza nel liquore ricondotto al *minimum* colla distruzione d' una certa quantità d'acido gallico. La stessa cosa si produce in pochi minuti quando si fa bollire il liquore e in tal caso si sviluppa dell'acido carbonico. Il conciuo manifesta una somiglievole reazione.

L'acido gallico non turba le dissoluzioni di sali a base d' alcali vegetali.

Forma con le acque di barite, di stronziana, e di calce dei precipitati bianchi che si ridisciolgono in un eccesso di acido e cristallizzano in aghi prismatici setosi inalterabili all'aria. Questi sali, come ha notato Chevreul, prendono colori svariatissimi dal verde sino al rosso carico e si distruggono esposti all' influenza simultanea dall'aria o d' un eccesso di base più o meno grande.

La potassa, la soda e l' ammoniaca formano con l'acido gallico sali solubilissimi perfettamente incolori, sin che si conservano difesi dal contatto dell'ossigeno, ma che prendono un color bruno carichissimo, quando si fa intervenire questo gas, di cui una quantità notevolissima è assorbita.

Versati in una soluzione d' acido gallico l' acetato e il nitrato di piombo vi producono un precipitato bianco di cui l'aria non altera il colore.

L'acido gallico disciolto nell'acqua e abbandonato a sè stesso in vasi aperti si decompone. Vi produce muffa ed una materia nera che Doebereiner considera come ulmina. Questa alterazione è nulla ne'vasi ermeticamente chiusi.

L' azione del calore sull'acido gallico è estremamente notevole, non solo per la natura dei prodotti, ma ancora pei risultati interamente diversi che inducono una variazione di alcuni gradi; quest'osservazione importante è dovuta al sig. Pelouze.

Introdotto dell'acido gallico secco in una storta di vetro, il cui collo è fortemente inclinato, e che si tiene immerso in un bagno ad olio, appena il termometro introdotto nel bagno, segna dai 210 ai 215°, si manifesta uno sviluppo abbondante d'acido carbonico perfettamente puro, e in pari tempo la volta della storta si copre di lamine cristalline di luminosa bianchezza. Non si formano

tracce, nè d'acqua nè di materie empireumatiche, e non rimane nella storta alcun residuo.

Se in vece di portar la temperatura della storta a 215°, s'innalza il più rapidamente possibile a 240° o 250°, o meglio si fa bollir l'olio, si forma ancora dell'acido carbonico puro; ma invece di cristalli sublimati, si vede apparir l'acqua che scorreva lunghesso le pareti della storta, e si trova in fondo a questo vaso una massa considerevole di materia nera brillante, insolubile, insipida che a prima giunta si crederebbe carbone. È un vero acido che il sig. Pelouze indica sotto il nome d'acido metagallico.

La materia bianca, sublimata a 125° è l'acido pirogallico puro, la cui formola è rappresentata da $C^{12} I^6 O^3$.

Il rapporto degli elementi dell'acido metagallico è espresso da $C^{12} I^4 O^2$.

Così, in un caso, quando si riscalda l'acido gallico a 213° si trasforma intieramente in acido carbonico ed in acido pirogallico puro, e in altri casi quando vien sottoposto alla temperatura dell'olio bollente, lo si cambia in acqua, in acido carbonico ed in acido metagallico.

Le quali trasformazioni sono rappresentate dalle due seguenti equazioni.

1.° a 215° $C^{14} I^6 O^5 = C^2 O^2 + C^{12} I^6 O^3$

2.° a 250° $C^{14} I^6 O^5 = C^2 O^2 + I^2 O + C^{12} I^4 O^2$

Acido ellagico.

Braconnot. *Ann. di chim. e fis.* t. IX. p. 181.

Chevreul. *Enciclop. metod.* t. VI. p. 230.

Pelouze. *Ann. di chim. e fis.* t. LIV. p. 337.

3124. Braconnot ha tratto questo nome (*ellagique*) dalla parola *galle* rinversata, e l'ha affibbiato ad una sostanza che si depone in pari tempo dell'acido gallico cristallizzato, da un'infusione di gallozza a lungo esposta al contatto dell'aria. La si separa dall'acido gallico per mezzo dell'acqua bollente che discioglie quest'ultimo. Trattando il residuo con un leggiero eccesso di potassa in dissoluzione allungatissima, si discioglie l'acido ellagico. Se si abbandona il liquore al contatto dell'aria, l'acido carbonico dell'atmosfera toglie una parte della potassa all'acido ellagico e lascia un ellagato insolubile che si dispone a pagliuzze color madreperla. Basta lavarle e trattarle coll'acido idroclorico dilutissimo per estrarne l'acido ellagico.

Si precipita sotto forma d'una polvere, d'un bianco un

po' sporco, insipida, insolubile quasi, che arrossa appena la tintura di tornasole. Non vale a decomporre i carbonati alcalini nemmeno a 100°. L'acido ellagico produce ogni volta del calorico, a contatto con una dissoluzione di potassa, e satura benissimo questa base.

Non forma sali solubili che con la potassa o la soda in eccesso. La stessa ammoniaca, quantunque in eccesso, non può dare che un sale insolubile.

Dà alla distillazione cristalli trasparenti, litofiti, d'un giallo verdastro, che non furono studiati quanto lo meritavano. Sono insolubili nell' acqua, nell' alcool e nell'etere, disciogliendosi nella potassa e nell'acido solforico concentrato senza alterazione.

L' acido ellagico riscaldato alla candela, arde senza fiamma con una specie di scintillazione.

L'acido nitrico lo distrugge al calor della mano e lo discioglie in un liquido che passa a poco a rosso di sangue Coll' ebollizione finisce col farlo passare allo stato d'acido ossalico.

Per autorità del signor Pelouze l'acido ellagico avrebbe per formola $C^{14}\ I^{4}\ O^{4}$ allo stato secco. Ammettendo questa formola l'acido cristallizzato conterrebbe

$$C^{14}\ I^{4}\ O^{4} + I^{2}\ O.$$

Questo acido non differirebbe dunque dall'acido gallico se non in ciò ch' ei conterrebbe un atomo d' acqua di meno. A 120° l'acido cristallizzato perde la sua acqua. Ecco del rimanente la composizione di quest'acido.

	C^{14}	535, 64	00, 0	100,0
	I^{4}	25, 00	00, 0	
	O^{4}	400, 00	00, 0	
1 at. acido ellagico secco		960, 64	00, 0	100,0
		112, 50	00, 0	
1 at. acido cristallizzato		1073, 14		

Acido pirogallico.

DEYEUX. *Giorn. di fis.* t. XLII. p. 416.

BRACONNOT. *Ann. di chim. e fis.* t. XLVI, p. 206.

PELOUZE. *Ann. di chim. e fis.* t. LIV, p. 337.

3125. E, come lo indica il suo nome, l'acido che deriva dall' azion del calore sull' acido gallico e che Braconnot e Pelouze hanno ultimamente studiato. La temperatura necessaria alla sua produzione è dai 210 ai 220°, perchè, oltrepassato questo termine, e volendo a cagion

d' esempio salire sino ai 240 o 250°, non se ne ottiene la menoma traccia: è sostituito allora dall'acido metagallico. La sua preparazione vuol dunque non poche precauzioni, ed è meglio farla in un bagno d'olio, entro cui è situato un matraccio di vetro a metà pieno d'acido gallico, ed un termometro che indichi incessantemente la temperatura del bagno.

La scoperta dell' acido pirogallico è dovuta al signor Deyeux che l' ottenne con la distillazione della noce di galla. Questa dà molto acido carbonico, un olio volatile, del bitume, ed un' acqua acida. Filtrando il liquore ben decantato, e lasciandolo evaporare spontaneamente somministra copiosi cristalli d'acido pirogallico.

L'acido pirogallico s' ottiene per sublimazione in cristalli lamellosi, bianchi e brillanti che non contengono acqua. Il suo sapore è amaro. Arrossa debolissimamente la tintura di tornasole. 2 p. 1/4 d'acqua a 13 bastano a discioglierne una d'acido pirogallico. È solubile nell' alcool e nell'etere.

L'acido pirogallico in dissoluzione si colora poco a poco esposto all'aria, e si distrugge interamente in brevi giorni trasformandosi in polvere bruna analoga affatto all'acido ulmico.

Riscaldando leggermente dell' acido solforico con dell'acido pirogallico non v'ha nè colorazione, nè decomposizione: una temperatura piu alta fa reagire i due acidi. Si sviluppa dell'acido solforoso ed il misto si colora in bruno.

Entra in fusione verso i 115° ed in ebollizione verso i 210°. Il suo vapore è incoloro e alcun po' forte.

A 250° annerisce fortemente, lascia sviluppare dell'acqua e dà un abbondante residuo metagallico.

La potassa, la soda e l'ammoniaca formano con l'acido pirogallico sali solubilissimi nell'acqua. Quello di potassa cristallizza in tavolette romboidali di straordinaria bianchezza.

L'acido pirogallico non turba le acque di barite e di stronziana e non si colora sotto l'influenza degli ossidi, se non collo intervento dell'ossigeno.

Avvisa Braconnot che il persulfato di ferro versato, sia a freddo, sia a caldo, in una soluzione d'acido pirogallico, sia istantaneamente ricondotto al minimo, e il liquore prenda una bellissima tinta rosso-bruna senza lasciar depositare la più piccola traccia di precipitato. Non si forma acido carbonico come accade pel concino e l'acido gallico.

Se invece d'acido libero si prende un pirogallato o del perossido di ferro idratato, si ottiene un liquore ed un precipitato d'un color azzurro intensissimo.

Il solfato di protossido di ferro produce al contrario con l'acido pirogallico un liquor d'un azzurro nerastro.

I cristalli d'acido pirogallico, fondendo, non diminuiscono di peso. Quelli provenienti dalla distillazion preparata dal concino offrono la stessa composizione e le stesse proprietà di quelli che si ottengono sublimando l'acido gallico. Questo acido è formato di:

C^{12} =	458, 628	57, 61
H^{6} =	37, 438	4, 70
O^{5} =	300, 000	37, 69
1 at. ac. pirogallico	796, 066	100, 00

La qual composizione verificata da Pelouze è la stessa applicata altre volte da Berzelius all'acido gallico propriamente detto, perchè credevasi allora che l'acido gallico si sublimasse senza alterazione.

Acido metagallico.

Pelouze. *Ann. di chim. e di fis.* t. LIV, p. 337.

3126. Ci procuriamo quest'acido sottoponendo il concino, o l'acido gallico ad una temperatura di 250°. Rimane nel vaso distillatorio sotto forma d'una massa nera brillantissima, insipida, affatto insolubile nell'acqua. La potassa, la soda, l'ammoniaca e la glucinia lo disciolgono con facilità. Un acido versato nel liquore ne precipita fiocchi neri che hanno la stessa composizione dell'acido ottenuto per via secca.

Il metagallato di potassa ottenuto facendo bollir una dissoluzione alcalina con un eccesso d'acido metagallico congelato, ha un'azion neutra sui colori vegetali. Forma precipitati neri coi sali di piombo, di ferro, di rame, di magnesio, di zinco, d'argento, di calce, di barite e di stronziana.

L'acido metagallico sviluppa con effervescenza l'acido carbonico dai carbonati di potassa e di soda; ma è impotente sul carbonato di barite ed anche sull'acqua di barite, senza dubbio in ragione della sua estrema insolubilità, e di quella non meno grande del metagallato di barite.

La sua composizione è rappresentata dalla formola seguente:

C^{24}	=	917, 25	73, 10	100,0
I^{6}	=	37, 43	2, 98	
O^{3}	=	300, 00	23, 92	
1 at. ac. metagallico secco	=	1254, 69	400, 00	100,0
I^{2} O	=	112, 50	00, 00	
1 at. ac. metagallico idratato.		1367, 19		

Acido chinico.

Vauquelin. *Ann. di chim.*, t. LIX. p. 162.

Pelletier e Caventou. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XV. p. 340.

Henry *figlio* e Plisson. *Giorn. di farm.*, t. XIII. p. 268. e t. XV. p. 389.

Liebig. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLVII. p. 188.

Baup. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LI. p. 56.

3127. L'acido chinico riconosciuto da Hofmann e da Deschamps nella chinachina allo stato di combinazione colla calce, fu studiato da Vauquelin, e un anno fa da molti chimici. Berzelius crede averlo ritrovato nell' alburno d'abete e tiene come cosa probabilissima che quest'acido sia uno dei principii dell' alburno di quasi tutte le specie d'alberi.

Stando a Liebig l'acido chinico sarebbe formato di

30 at. carbonio	1156, 56	46, 23
24 at. idrogeno	149, 75	5, 98
12 at. ossigeno	1200, 00	47, 89
	2506, 31	100, 00

Ma il sig. Baup, di cui adotteremo i risultati, gli assegna la composizione seguente:

30 at. carbonio	1125, 00	50, 0
20 at. idrogeno	125, 00	5, 6
10 at. ossigeno	1000, 00	44, 4
	2250, 00	100, 0

Stando a questo chimico, i cristalli d'acido chinico costituiscono un idratato che racchiude 4, 7 d'acqua per cento, o sia due atomi. La sua composizione elementare sarebbe dunque:

30 at. carbonio	47, 6
22 at. idrogeno	5, 8
11 at. ossigeno	46, 6
	100, 0

L'acido chinico forma dei cristalli incolori e trasparenti che non si alterano all'aria secca. Il suo sapore non ha nulla d'amaro, è acidissimo, meno però di quello dell'acido tartarico. La sua densità è di 1, 637. Si discioglie in due volte e mezzo il suo peso d'acqua a 9°, ed è pure solubile nell'alcool. Sottoposto alla azione del fuoco in vasi chiusi, fonde, si distrugge e forma un acido particolare al quale si è dato il nome d'acido pirochinico. Spande un odor di zuccaro cotto analogo a quello che dà l'acido tartarico riscaldato su carboni ardenti.

L'acido solforico discioglie l'acido chinico cristallizzato, prendendo un color verde e lo carbonizza coll'aiuto del calore. L'acido chinico riscaldato con una piccola quantità d'acido nitrico somministra una sostanza cristallina che rassomiglia molto all'acido pirochinico. Una maggior quantità d'acido nitrico somministra dell'acido ossalico.

L'acido chinico non forma alcun precipitato nelle dissoluzioni degli ossidi alcalini, nè nell'acetato neutro di piombo; precipita il sotto acetato di piombo formando un sotto chinato di piombo.

Si estrae dal chinato di calce, decomponendo questo sale coll'acido ossalico o coll'acido solforico aggiunti in convenevole quantità. Si adopera qualche volta un altro metodo. Si mescolano insieme dissoluzioni di chinato di calce e di sotto acetato di piombo, si raccoglie e si lava il precipitato di sotto chinato di piombo, e lo si decompone con una corrente d'idrogeno solforato.

Quando si è isolato l'acido chinico, si evapora la sua dissoluzione ad un lene calore, sino a che cominci a prendere una consistenza di sciroppo. Lo si abbandona poi all'aria libera se fa caldo, e nel caso contrario si lascia che l'evaporazione compiasi alla stufa. Bisogna scansare di dare scossa alla dissoluzione, se vogliono ottenersi cristalli un poco voluminosi.

L'acido chinico cristallizza con difficoltà nella sua dissoluzione acquosa. e più ancora in un liquore alcoolico.

3128. *Chinati.* Nei chinati neutri, per autorità del signor Baup, stan 10 p. d'ossigeno nell'acido per 1 p. nell'ossido. Sono solubili nell'acqua e non si disciolgono nell'alcool anidro. Si decompongono a fuoco nel modo medesimo dei tartrati.

Non si conoscono chinati con eccesso d'acido che godano proprietà definite. Ma sonvi chinati basici.

Chinato di potassa. Quando si evapora la sua disso-

luzione. non si ottiene che una massa non cristallina e deliquescente.

Chinato di soda. È un sale che cristallizza con evaporazione spontanea, e forma prismi esaedri, inalterabili all'aria, solubili nella metà del loro peso d'acqua, e che contengono, per autorità del signor Baup, otto atomi di acqua.

Chinato di barite. Lo si ottiene facilissimamente saturando l'acido chinico col carbonato di barite. Contiene, dice Baup, dodici atomi di acqua, non sfiora all'aria e si discioglie abbondantemente nell'acqua.

Chinato di stronziana. Il chinato di stronziana par isomorfo con quello di calce e contiene come lui 12 atomi d'acqua. Si discioglie in 2 volte il suo peso d'acqua a 12° e in una ben minor quantità d'aqua bollente. All'aria sfiora prontamente prendendo un aspetto perlato. Stando a Baup perde allora sei atomi d'acqua.

Chinato di calce. Cristallizza in lamine romboidali e trasparenti. Il suo sapore è nullo o quasi nullo. Si discioglie in 9 parti di acqua a 16 gradi ed è ancor più solubile a caldo.

Contiene:

1. at. acido chinico	2506, 3	oppure	87, 56	100
1. at. calce	356, 0		22, 44	
Chinato di calce dissec.	2862, 3		71, 79	100
20 at. acqua	1124, 8		28, 31	
Chinato di calce cristal.	3987, 1			

Non sfiora all'aria e non disecca che alla temperatura di 100 a 120°.

Il chinato di calce è abbondantissimo in alcune specie di chinachina. Per estrarlo si fa macerare per due o tre giorni in una quantità sufficiente d'acqua della scorza di china gialla. Con un latte di calce si precipita la chinina sporca del liquido decantato e la si raccoglie. Vi si aggiunge una nuova quantità di latte di calce, se ne separa il secondo deposito che contiene materie coloranti e si ripone siccome inutile. Si evapora sino a consistenza di spesso sciroppo, dopo aver saturato l'eccesso di calce coll'acido solforico, e si fa cristallizzare in luogo fresco. In capo ad alcuni giorni si trova il chinato di calce in massa cristallina, che si scioglie in una piccolissima quantità di acqua, e che si comprime tra pannilini o tra carte. Si fa ridisciogliere il sale per farlo bol-

lire con del carbone animale, e farlo cristallizzare di nuovo.

La scorza di china china macerata nell'acqua ritiene ancora della chinina che si toglie col mezzo dell'acqua acidulata.

L'alburno di abete, trattato come la scorza di china china somministra parimente del chinato di calce. Ma il signor Berzelius non ne ha trovato che 1/2 per 100.

Si può ottenere ancora il chinato di calce evaporando l'infusione a secco, e ripigliando il residuo coll'alcool che discioglie sensibilmente questo sale. Ha ancora bisogno d'essere purificato da ripetute cristallizzazioni.

Chinato di magnesio. È insolubilissimo e si ottiene in escrescenze cristalline, evaporando la sua dissoluzione.

Chinato di rame. Il deutossido di rame può somministrare due combinazioni coll'acido chinico. Per ottenere il sal neutro bisogna cristallizzarlo in una dissoluzione un po' acida. Si lava poi in un po' d'acqua fredda e lo si colloca sotto una campana umettata su carta asciugarina. È d'un azzurro pallido, contiene per autorità di Baup, 10 atomi di acqua e ne perde due all'aria con efflorescenza. Si discioglie in tre volte il suo peso d'acqua fredda e si decompone poi lasciando precipitare un sotto sale. Il calore accelera questo effetto.

Il chinato basico può ottenersi facendo bollire la dissoluzione di sal neutro, o versando un chinato in dissoluzione nello acetato di rame. Lo stesso risultamento non si ottiene col solfato o il nitrato di rame. Questo sottochinato si presenta sotto forma di cristalli piccolissimi. brillanti e d'un bel verde. Sono inalterabili all'aria. L'acqua a 18° ne discioglie da 1/1150: ad 1/1200: l'acqua bollente ne discioglie di più, e l'eccesso, di sale cristallizza col raffreddamento. Questo sale, dai dati di Baup, è un chinato bibasico contenente 10 atomi d'acqua.

Chinato di piombo. Il sal neutro non cristallizza che in un liquore concentrato tanto che a fatica può estrarsi. I suoi cristalli perdono quattro atomi d'acqua ad un lenissimo calore.

Il sottosale è insolubile nell'acqua e s'ottiene per doppia decomposizione, per mezzo del sotto acetato di piombo, che non deve essere adoperato in eccesso, perchè il sotto chinato può disciogliervisi. Questo sale perde dell'acqua anche all'aria umida e possede una tendenza estrema ad assorbire dell'acido carbonico. Par rinchiudere quattro volte più di base del chinato neutro colla stessa quantità d'acido.

Chinato di deutossido di mercurio. È incristallizzabile e dà colla evaporazione una massa gialla rossastra, poco solubile, che par essere un sale un poco alterato.

Chinato d'argento. Il chinato d'argento disseccato nel vuoto a freddo o ad un lene calore, non che difeso dalla luce, è anidro. Esposto al fuoco, non tarda a fondersi, poi a gonfiarsi. Abbondanti vapori si sviluppano, e rimane un residuo d'argento. Annerisce prontamente alla luce: i suoi cristalli sono alquanto bernoccoluti.

Acido pirochinico.

Pelletier e Caventou. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XV., p. 341.

Henry e Plisson. *Giornale di farm.*, t. XV. p. 393.

3129. L'acido pirochinico si trova in parte disciolto nel liquore acquoso che l'acido chinico dà alla distillazione e si deposita in parte allo stato cristallino su le pareti dell'apparecchio. Si disciolgono questi cristalli nell'acqua acida; si filtra, si purifica la dissoluzione col carbone animale e lo si evapora.

L'acido cristallizza col raffreddamento: i suoi cristalli sono divergenti.

Forma con la potassa, la soda, la barite, la calce e l'ammoniaca sali solubilissimi. I pirochinati di piombo e d'argento sono al contrario poco solubili, e i sali neutri di questi due metalli sono debolmente precipitati dall'acido pirochinico. Non turba la dissoluzione d'antimonio. Possede la notevole proprietà di formare coi sali di ferro un prodotto d'un bel verde, pochissimo solubile, il cui colore si manifesta in un liquido che contiene sol tracce di questo sale.

Acido mucico.

Scheele. *Opuscoli.*, t. II., p. 111.

Trommsdorff. *Ann. di chim.*, t. LXI., p. 79.

Laugier. *Id.*, t. LXII., p. 81.

Prout. *Giorn. di farm.*, t. XIV., p. 240.

3130. Ci procuriamo l'acido mucico con l'azione dell'acido nitrico sur un piccolo numero di sostanze, come la gomma adragante, la gomma di Bassora, la gomma arabica e lo zuccaro di latte. Il suo nome ricorda la mucilaggine che confondevasi con la gomma; ma le mucilaggini non danno acido mucico. Fu pur detto acido saco-lattico, a cagione del suo facile prodursi col mezzo del zuccaro di latte.

A Scheele pure devesi la scoverta di quest' acido.

Ecco il processo da seguirsi per prepararlo. Si colloca una parte di zuccaro di latte polverizzato e 4 o 5 p. d'acido nitrico diluito nella metà del suo peso d'acqua, in un matraccio tubulato, il cui terzo di capacità almeno deve rimanersi vuoto. Si adatta al suo collo un recipiente tubulato per ricevere la porzione d'acido che distilla senz'alterarsi. Si riscalda con prudenza. Accade uno sviluppo di gas nitroso e carbonico abbondantissimo: quando si rallenta si ferma il fuoco. L'acido mucico si depone segnatamente durante il raffreddamento. A purificarlo si discioglie nella potassa che mal discioglie lo zuccaro di latte non decomposto. Si precipita finalmente l'acido mucico decomponendo il mucato di potassa coll'acido idroclorico: le acque di lavatura ritengono lo zuccaro.

Può sostituirsi lo zuccaro di latte con tre parti di gomma arabica. Siccome contiene sali calcari e si produce una piccola quantità d'acido ossalico, l'acido mucico si precipita misto d'ossalato di calce, da cui per soprappiù la potassa lo separa.

L'acido mucico contiene

12 at. carbonio	458, 6	oppure	34, 72
10 at. idrogeno	62, 4	»	4, 72
8 at. ossigeno	800, 0	»	60, 56
	1321, 0		100, 00

Si tentò spiegar la formazione dell'acido mucico; non può però farsi senza falsare le formole del zuccaro di latte e della gomma arabica. Stando a Barzelius queste sono espresse da

$C^{10}\ I^{8}\ O^{4}\ ,\ I^{2}\ O$ zuccaro di latte

$C^{26}\ I^{24}\ O^{12}$ gomma arabica

Non saprei, per mio conto, spiegar la formazione del composto $C^{12}\ I^{10}\ O^{8}$, senza ricorrere a formole vaghe, applicabili a molti composti organici, che non ne danno. V' ha dunque un lavoro nuovo a fare su la produzione di quest'acido.

L'acido mucico ha un sapore debolmente acido e scricchiola sotto i denti. Arrossa leggermente la tintura di tornasole; è pochissimo solubile nell'acqua fredda e lo è un po' più nell'acqua bollente; questa discioglie 1/60 del suo peso e l'abbandona in parte col raffreddamento sotto forma di piccoli cristalli. Pare che sia assolutamente insolubile nell'alcool. Dà alla distillazione, oltre i prodotti ordinarii, un acido particolare.

L'acieo mucico e l'acido nitrico concentrati reagiscono l'uno sull'altro coll' aiuto del calore. Si produce una materia carbonosa nera e brillante. Riscaldato con la potassa sino ai 200° dà uno sviluppo d'idrogeno e v'ha formazione d'ossalato e d'acetato di potassa. L'acqua saturata d'acido mucico forma nelle acque di barite, di stronziana e di calce, precipitati solubili in un eccesso d'acido.

Talvolta si ricorre alla produzione dell'acido mucico per riconoscere le materie suscettibili di darne coll'azione dell'acldo nitrico, e soprattutto per distinguere i zuccheri comuni dal zucchero di latte. Quando si fanno di tali esperienze non bisogna perder di vista che l'acido mucico può essere distrutto da un eccesso d'acido nitrico.

3131. *Mucati.* I mucati di potassa e di soda somministrano cristalletti granulosi, pochissimo solubili nell'acqua fredda. Ma l'acqua bollente discioglie un ottavo del suo peso del primo e 1/5 del secondo. Tranne questi due sali e il mucato di litinió, tutti i mucati metallici sono sensibilmente insolubili nell'acqua, lorchè son neutri; ma si disciolgono in un eccesso d'acido mucico, o almeno negli acidi energici che formar possono sali solubili nelle loro basi. Sembra però che la solubilità dei mucati negli acidi possa offrire, a norma della natura del sale, di grandissime variazioni. E però stando a Schéele, l'acqua saturata d'acido mucico turba i nitrati di piombo, di mercurio, d'argento, al pari del cloruro di piombo e non produce precipitato coi sali di magnesio o d'allumina e i solfati di manganese di ferro, di zinco, e di rame.

Le acque di barite, di stronziana e di calce, decompongono le dissoluzioni di mucati e s'impadroniscono del loro acido formando precipitati fioccosi. Gli acidi ne precipitano dell'acido mucico idratato.

I mucati si decompongono al fuoco dando i prodotti ordinari; spandono un odor particolare analogo a quello sviluppato dai tartarati.

Mucato di piombo. Tutte le dissoluzioni neutre di piombo, commiste con una dissoluzione d'acido mucico o d'un mucato, precipitano una polvere bianca insulubile nell'acqua, consistente in un mucato di piombo. L'ammoniaca gli toglie una porzione dell'acido, e lascia un sale basico mucilaginoso che attira seccando, l'acido carbonico dell'aria.

Il mucato di piombo neutro è formato di:

1 at. acido mucico	1321, 0	oppure	48, 65
1 at. ossido di piombo	1394, 0	»	51, 35
1 at. mucato di piombo	2715, 6		100, 00

Acido piromucico.

Ottone-Labillardiere. *Ann. di chim. e di fis.*, t. IX., p. 365.

Boussingault. *Osservazioni inedite.*

3132. L'acido mucico dà alla distillazione 1/15 circa del suo peso d'acido piromucico, di cui una parte si sublima, e l'altra si discioglie nel liquido distillato. Si discioglie il tutto nell'acqua, si tratta col carbone animale, si evapora e si fa cristallizzare. Lo si purifica per sublimazione o per una seconda cristallizzazione nell'acqua.

L'acido piromucico è inodoro, di sapore acidissimo; inalterabile all'aria, fonde alla temperatura di 130° e si sublima a pochi gradi al di là in gocce liquide, che si rappigliano in una massa cristallina coverta d'aghi finissimi, e talvolta di lunghi prismi stiacciatissimi. 1. p. di quest'acido si discioglie in 26 d'acqua fredda e in una minore quantità d'acqua bollente, che durante il raffreddamento ne abbandona una parte allo stato di lamine oblunghe. È più solubile ancora nell'alcool. Non precipita alcuna dissoluzione di sal neutro.

L'acido piromucico, a detta di Boussingault, è formato di

20 at. carbonio	765, 2	oppure	58, 74
6 at. idrogeno	37, 5	»	2, 88
5 at. ossigeno	500, 0	»	38, 38
1 at. acido secco	1302, 7		100, 00

Allo stato libero racchiude due atomi d'acqua e contiene per conseguenza:

20 at. carbonio	765, 2	oppure	54, 08
8 at. idrogeno	50, 0	»	3, 53
6 at. ossigeno	600, 0	»	42, 39
1 at. acido cristallizzato	1415, 0		100, 00

E però l'acido piromucico è veramente isomerico od anche identico forse con l'acido pirомeconico. È inoltre allo stato idratato con l'acido pirocitrico anidro, ma questo genere d'isomeria è di poco conto.

3133. *Piromucati.* Nei piromucati neutri l'ossigeno dell'ossido è quintuplo di quello della base. La maggior

parte fra essi sono solubili nell'acqua: tutti lo sono in un eccesso d'acido.

L'acido piromucico forma con la soda e segnatamente con la potassa sali solubili nell'acqua e nell'alcool e deliquescenti.

I piromucati di barite, di stronziana, di calce sono solubili nell'acqua, un po' più a caldo che a freddo e insolubili nell'alcool.

I piromucati dei protossidi di ferro e di manganese sono solubili: quello di perossido di ferro è al contrario insolubile e possede un color giallo.

Il piromucato di piombo è solubile e presenta una proprietà che può servire a caratterizzare l'acido piromucico. Se si evapora la sua dissoluzione, se ne separano gocciole oleose che diventano raffreddandosi dapprima vischiose come bitume, poi dure, opache e quasi bianche. Il piromucato di piombo basico è quasi insolubile nell'acqua.

Il piromucato di protossido di mercurio è insolubile o pochissimo solubile. Quello d'argento è solubile e cristallizza in piccole pagliuzze. La dissoluzione abbrunisce quando svapora.

Fu proposto adoperare i piromucati in concorrenza coi benzoati e i succinati, per separare il perossido di ferro dal protossido di manganese: cosa di poco interesse ora che si hanno copiosi processi esatti per siffatta separazione.

Acido ossalidrico.

Guerin-Varry. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LII. p. 318.
Trommsdorff. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LIV. p. 208.

3134. Da lungo tempo Scheele avea riconosciuto che facendo operar l'acido nitrico sullo zuccaro si ottiene un acido particolare ben distinto dall'acido ossalico. L'avea pressochè confuso coll'acido malico in allora mal conosciuto, e indicavasi quindi col nome d'acido malico artificiale. Non ha molto i signori Trommsdorff e Guerin dimostrarono come questo acido sia ben distinto dall'acido malico e in conseguenza Guerin gli ha dato un nome particolare, quello d'acido ossalidrico.

L'acido ossalidrico non è conosciuto allo stato secco. Privato anche il più possibilmente d'acqua, ha la consistenza d'un sciroppo densissimo; è incoloro e inodoro. Il suo sapore ha molta analogia con quello dell'acido ossalico. La sua densità è di 1, 415 a 20.° Si discioglie a tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool; è pochissimo

solubile nell'etere freddo e bollente. L'olio di trementina non lo discioglie a freddo; gli dà una consistenza poco siropposa: bollente non ne discioglie che pochissimo.

È assai deliquescente. Dopo essersi saturato d'acqua all'aria, la sua densità è ridotta a 1, 375 e bolle a 106.°

L'acido ossalidrico precipita le acque di calce, di stronziana e di barite; precipitati che sono disciolti da un leggero eccesso di quest'acido. Il qual carattere è a lui comune con l'acido tartarico, da cui si distingue, perchè non precipita com'esso una dissoluzione concentrata di potassa o d'un sale di questa base. Non può esser confuso con l'acido malico, il quale non dà precipitati con queste tre basi.

Il sotto acetato, l'acetato, il nitrato di piombo e il nitrato d'argento sono precipitati in fiocchi voluminosi e incolori da quest'acido.

Discioglie a freddo lo zinco e il ferro con sviluppo d'idrogeno. È senza azione su lo stagno sia a freddo, sia a caldo.

In dissoluzione concentrata quest'acido esposto all'aria umida non è alterato in capo a tre mesi; ma se la dissoluzione è diluita d'acqua, s'altera in capo di alcuni giorni coprendosi di muffa.

L'acido ossalidrico nei sali di piombo o di zinco adoperati alla analisi sarebbe formato, stando a Guerin, di

8 at carbonio	306, 0	oppure	32, 4
6 at. idrogeno	37, 5		3, 9
6 at. ossigeno	600, 0		63, 7
	943, 5		100, 0

L'acido idratato contiene inoltre un atomo di acqua, o il 5, 6 p. o/o.

L'opera del Guerin che ne fu di guida dimostra come l'acido di cui si tratta non abbia a che far nulla col malico. Ma il nome composto di cui si fa uso non debb'essere conservato. perchè esprime un rapporto probabilmente non fondato. La parola *ossalidrico* ricorda le parole *ossalico* ed *idrogeno*. Ora decomponendo $C^8 I^6 O^6$ in I^6 e $C^8 O^6$ si ha in $C^8 O^6$ una cosa isomerica coll'acido ossalico, ma non dell'acido ossalico. Del resto l'acido secco venendo rappresentato da $C^8 I^6 O^6$ e l'acido idrotato da $C^{16} I^{12} O^{12}$, $I^2 O$ è ben probabile che questa anomalia provenga da ciò che la formola stessa dell'acido non è corretta.

Se si mette una parte d'acido ossalidrico con tre parti

d'acido nitrico in un fiasco, lasciato per un mese alla temperatura ordinaria, avendo cura di agitarlo tutti i giorni, si ottiene, scorso questo tempo, molto acido ossalico cristallizzato ed avvi sviluppo di deutossido d'azoto e d'acido carbonico.

Trattato a caldo coll'acido nitrico si converte in acidi ossalico e carbonico.

Riscaldato con una parte d'acido solforico concentrato, diluito del suo peso d'acqua, dà dell'acido carbonico e dell'acido solforoso.

L'acido solforico ed il perossido di manganese, coll'aiuto di un debole calore, lo trasformano in acido formico.

L'acido idroclorico non agisce a freddo sull'acido ossalidrico, ed a caldo il liquore diventa giallo senza sviluppo di gaz.

A 106 gradi comincia a ingiallirsi, e soffre alterazione. Riscaldato in un apparecchio distillatorio si gonfia considerabilmente e dà tutti i prodotti che si ottengono distillando sostanze organiche non azotate. Il carbone che resta nella storta è voluminosissimo, e difficile a ridursi in cenere. Havvi molta probabilità che l'acido ossalidrico dia un acido pirogenato particolare.

Per ottenere quest' acido, il sig. Guerin mescola, in una storta di un volume quadruplo del miscuglio e munita di una boccia tubulata, una parte di gomma arabica con due parti d'acido nitrico diluito della metà del suo peso d'acqua. Si riscalda a poco a poco sinchè la gomma sia disciolta; quando poi si scorgono de' vapori nitrosi, si accresce il fuoco: producesi un grande sviluppo di deutossido d'azoto. Cessato questo sviluppo, si tiene il liquore in ebollizione per un'ora; lo si diluisce con quattro volte il suo peso d'acqua, vi si versa dell'ammoniaca sino a perfetta neutralizzazione, più una dissoluzione di nitrato di calce, affine di precipitare l'acido ossalico che si forma quasi sempre in poca quantità. Il liquido giallo rossastro, essendo stato filtrato, viene precipitato coll'acetato di piombo. Il precipitato vien posto in un filtro, che si bagna finchè il liquore cessa di annerirsi coll' idrogeno solfurato. Questo precipitato vien poscia decomposto da una corrente di quel gaz lavato, o dall' acido solforico diluito con acqua sei volte il suo peso.

L'acido così ottenuto è di color giallo; lo si fa evaporare ad un mite calore. Quando la dissoluzione è sufficientemente concentrata, si neutralizza con ammoniaca,

e inoltre la si evapora, sinchè cominci a cristallizzarsi. I cristalli che si ottengono sembrano neri; si scolorano con carbone animale purificato. Il liquido scolorato è precipitato dall'acetato di piombo, e si ricomincia l'operazione come abbiamo or ora indicato.

La dissoluzione acida che si procura in questo modo è evaporata quasi sino alla consistenza di sciroppo; allora si finisce l'evaporazione nel vuoto secco sotto il recipiente della macchina pneumatica. Bisogna aver cura di non spinger oltre l'evaporazione, poichè vi è un tempo in cui l'acido si fa giallo. Il sig. Guerin è d'opinione che provi allora un cominciamento di decomposizione ciò che mi pare poco probabile.

Il residuo in questo stato contiene due atomi d'acqua ogni due atomi d'acido.

Mille parti di gomma arabica, di zuccaro, o amido trattate con due mila parti d'acido nitrico danno circa tre parti d'acido ossalidrico.

Il sig. di Trommsdorff fa uso di un metodo che merita preferenza. Tratta lo zuccaro con un peso eguale al suo d'acido nitrico, del peso 1, 2. Quando il miscuglio comincia a bollire, si sopprime il fuoco e si lascia continuare l'ebollizione, che ha luogo con abbondante sviluppo di gaz. Il liquido si addensa e si colora di un giallo chiaro.

Lo si diluisce con acqua, e lo si satura con creta, a caldo. Si separa l'eccesso di creta e l'ossalato di calce col filtro. Si evapora il liquore e si meschia con l'alcool concentrato che precipita l'ossalidrato di calce.

Questo, raccolto su di una tela, sciolto di nuovo nell'acqua, trattato col carbone animale e filtrato, deve essere decomposto dall'acetato di piombo. Si ottieue pure dell'ossalidrato di piombo insolubile. Si decompone questo sale coll'acido zolforico, e infine si ottiene dell'acido ossalidrico.

Siccome è colorato, bisogna saturarlo colla soda, trattare questo sale col carbone animale, farlo nuovamente precipitare coll'acetato di piombo, e liberare per ultimo l'acido ossalidrico. Otto once di zuccaro danno quasi un'oncia d'acido, con questo processo.

3135. Ossalidrati. *Biossalidrato d'ammoniaca.* Cristallizza in prismi quadrangolari terminati da ugnature. È incoloro, inalterabile all'aria; di sapore leggermente acido. Cento parti d'acqua ne disciolgono a 15 gradi. 1, 22 parti ed a 100, 24, 35 parti. È insolubile nell'alcool

freddo, e solubile nell'acool bollente. Esposto ad un calore di 11 gradi, si fa giallo, provando un principio di decomposizione.

Una dissoluzione d'ossalidrato neutro d'ammoniaca, esposto all'aria, deposita cristalli di bisale.

L'ossalidrato neutro d'ammoniaca è solubilissimo, e non suscettibile di cristallizzarsi.

Ossalidrato di potassa. Quando si neutralizza l'acido ossalidrico con bicarbouato di potassa, e si abbandona la dissoluzione all'aria, si produce un sale neutro alle carte reattive e che cristallizza in prismi trasparenti, obbliqui a base romboidale.

Se invece di neutralizzare quest'acido con bi-carbonato di potassa, si lascia un piccolissimo eccesso d'acido ossalidrico, si ottiene un sale che cristallizza in prismi aciculari trasparenti, a basi obblique, che arrossano la tintura di tornasole.

Ossalidrati di soda. L'acido ossalidrico e la soda formano un sale neutro ed un sale acido che non si cristallizzano.

Ossalidrati di barite. Se si versa dell'ossalidrato neutro d'ammoniaca o di potassa nel cloruro di bario, avendo cura che le due soluzioni siano concentrate, si forma un precipitato bianco fioccoso, neutro alle carte reattive, solubile nell'acqua fredda in eccesso; evaporato non presentò che lastrine.

La barite trattato coll'acido ossalidrico in un legger eccesso, dà coll'evaporazione spontanea un residuo secco avente l'aspetto di uno strato di gomma.

Ossalidrati di stronziana. Il *sale neutro* si prepara come quello di barite, ed ha le medesime proprietà. Il sale acido cristallizza in prismi retti trasparenti incrocicchiati.

Ossalidrati di calce. Il *sale neutro* si prepara come quello di barite; è pochissimo solubile a freddo ed a caldo; non cristallizza. Il *sale acido* cristallizza in prismi quadrangolari trasparenti.

Sesquiossalidrato di zinco. Si presenta in polvere bianca insolubile nell'acqua fredda e pochissimo solubile nella bollente. La dissoluzione arrossa poco la tintura di tornasole.

È solubile nel suo proprio acido. Lo si prepara riscaldando l'acido ossalidrico diluito d'acqua, con del zinco in granelli; vi ha un grande sviluppo d'idrogeno, ed il sale acido si precipita sotto forma di polvere bianca.

Ossalidrato di piombo. Questo sale non ha colore, è insolubile in un eccesso del suo acido, nell'alcool e nell'acqua fredda. L'acqua bollente ne scioglie una picolissima dose, che lascia precipitare pel raffreddamento sotto forma di pagliuzze; non contiene acqua di cristallizzazione.

A 120 gradi comincia a decomporsi e diviene giallo. A 135 gradi hanno de' globetti gialli fusi. A 140 gradi questi globetti diventano rossi, ed infine a 150 gradi sono profondamente alterati. Riscaldato in un tubo, in modo da carbonizzarlo, dà un residuo che versato ancora caldo nell'aria, produce globetti incandescenti che lasciano traccia di un denso vapore.

Ossalidrato di rame. Discioglie il rame e meglio ancora il deutossido di questo metallo; il sale azzurrastro non potè cristallizzarsi.

Ossalidrato di mercurio. Il deutossido di mercurio forma con quest'acido un sale bianco quasi insolubile, che arrossa il tornasole.

Acido ulmico.

LOWITZ. *Ann. di chim.*, t. VI., p. 15.
BERTHOLLET. *Ann. di chim.*, t. VI., p. 212.
VAUQUELIN. *Ann. di chim.*, t. XXI., p. 44.
PROUST. *Ann. di chim.*, t. XXXIII., p. 43. e *Giorn. di fis.*, t. LXIII., p. 320.
DE-SAUSSURE. *Ann. di chim. e di fis.*, t. IX. p. 379.
SPRENGEL. *Kastn. archiv.*, t. VII., e VIII.
BRACONNOT. *Ann. di chim.*, t. LXI., p. 187, e t. LXXX., p. 289. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XII., p. 192.
DOEBEREINER. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXIV., p. 335.
BERZELIUS. *Giorn. di farm.*, t. XV., p. 217.
P. BOULAY. *Giorn. di farm.*, t. XVI., p. 165.
MALAGUTI. *Osservazioni inedite.*

3136. Gli alberi, e massime gli olmi, principalmente quando son vecchi, divengono affetti d'un male la cui sede è sotto la corteccia e succede in essi una secrezione liquida che dissecca a misura che ne suda. Il residuo che lascia consiste principalmente in una sostanza mucilaginosa ed in carbonato od acetato di potassa. La presenza del carbonato di potassa e l'influenza dell'aria non tardano molto a produrre un cangiamento nella natura della sostanza vegetale trasudata; si forma una sostanza bruna che si combina colla potassa. Quest'ultimo pro-

dotto raccolto sugli olmi, fu dapprima esaminato da Vauquelin, e più tardi da Klaproth. Il sig. Thomson gli diede nome di ulmina, che il sig. Braconnot adottò per significare una sostanza bruna combinata con la potassa, ch'egli ottenne artificialmente. Questa denominazione fu cambiata dal sig. Berzelius, che propose il nome d'acido geico, derivato dal vocabolo terra, perchè trattando del terriccio coll'alcali, si scioglie una quantità considerabile di quest'acido.

L'acido ulmico, o geico, sembra formarsi in circostanze molte diverse. Ma non essendosi mai studiato accuratamente, in un modo comparativo, la maggior parte delle sostanze che si assomigliano all'acido ulmico, è possibilissimo che tutte queste materie scure che si sciolgono negli alcali, e che gli acidi precipitano, non sieno identiche e formino altre specie realmente distinte.

Comunque sia, queste sostanze che si suppongono identiche si formano in una moltitudine di casi, in cui sostanze vegetali sono lasciate all'influenza dell'aria e dell'umidità, in presenza della potassa, o del suo carbonato, o d'altra base potente. Il legno, la paglia, molti principii coloranti provano poco a poco questo cambiamento ad aria libera. La qual cosa fa sì che il legno perda la sua solidità, e nel letame siavi molto acido ulmico in combinazione coll'ammoniaca, sviluppata colla decomposizione di sostanze azotate. Il filo crudo pare colorato dall'acido ulmico evidentemente formatosi durante l'arrossamento. Sotto l'acqua quest'acido si produce in ragione della solubilità dell'aria in questo liquido. In tal modo gli avanzi de'vegetabili si cambiano alla lunga in torba che non è altro che acido ulmico. Nelle ligniti pure havvi acido ulmico, mai sempre misto ad una notabile quantità di sostanze bituminose. La terra d'ombra, che si trova nei contorni di Colonia e che è una specie di torba; la terra di brughiera, i terricci constano d'una parte grandissima d'acido ulmico.

Le sostanze chiamate dal sig. Berzelius *apotemi* sembrano per la maggior parte essere combinazioni ulmiche. Molte materie coloranti si caugiano rapidamente, esposte all'aria, in presenza della potassa, della soda, dell'ammoniaca o dei carbonati di queste basi, in una sostanza bruna che sostiene con questi le funzioni di acido. La trasformazione vien molto accelerata coll'azione del calorico.

Il legno stesso, riscaldato in un crogiuolo con della po-

tassa e un po' d'acqua, al contatto dell'aria forma dell'ulmato di potassa, e l'acido ulmico che se ne ricava ha presentato al sig. Braconnot tutte le proprietà di quello ricavato dalle trasudazioni degli alberi.

L'azione del calore trasforma in acido ulmico gran parte di sostanze vegetali. I fummaiuoli ed il carbone imperfetto ne contengono molto. Ve n' ha nelle fuliggine. Sembra esservene nell' acido pirolignoso non purificato, nello zucchero cotto ec.

L'acido ulmico constituisce in gran parte i prodotti bruni risultanti dall'azione dell'acido solforico sulle materie vegetali. Quando finalmente si trattano i carburi di ferro e soprattutto la ghisa coll'acido solforico o l'acido idroclorico, si forma spesso una materia bruna solubile negli alcali, somigliante ancora all'acido ulmico.

3137. Tutti questi processi non aveano dato che un acido amorfo. Malagutti potè procurarsi l'acido ulmico in pagliuzze cristalline.

Facendo bollire a bagnomaria una dissoluzione di zuccaro di canna con una piccolissima quantità d'acido nitrico, in un apparecchio per tal modo disposto che il vapore condensandosi possa ricadere nel recipiente, si nota in capo a cinque ore di ebollizione, che il liquore dapprima incoloro, si è fatto rosso pallido, e s'è formato un piccolo deposito brunastro d'acido ulmico. Se continua l'ebollizione, il liquore si fa vieppiù carico e il deposito d'acido ulmico aumenta proporzionatamente ed in ragione della colorazione. Quando l'ebollizione fu mantenuta per sessant'ore si comincia a notare la presenza dell'acido formico, e si può separare quest'acido in notevole quantità.

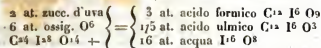
La qual esperienza, ripetuta con zuccaro d'uva, produce press' a poco gli stessi risultamenti; sol l' acido ulmico compare dopo una ebollizione di quattro o cinque ore. Instituite tali esperienze in una atmosfera d'idrogeno o d'acido carbonico, il risultato è ancora il medesimo.

Pare che ogni corpo ossigenante ed operante sullo zuccaro d' uva in un modo lentissimo possa produrre gli effetti medesimi.

Il cromato di potassa e l'ossido d'argento, bolliti con zuccaro d'uva danno origine a dell'acido formico e dell'acido ulmico. Si aggiunga che il bicromato di potassa e l'indaco danno origine soltanto a dell'acido carbonico.

Ammettendo la composizione dell'acido ulmico data dal Boullay, e non ha molto verificata dai sig. Fremy e Ma-

Jagutti sull'acido ulmico in pagliuzze, può ammettersi la teoria seguente, a rappresentare una tale reazione

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 at. zucc. d'uva} \\ \text{6 at. ossig. } O^6 \\ C^{24}\, I^{28}\, O^{14} + \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{3 at. acido formico } C^{12}\, I^6\, O^9 \\ \text{1/5 at. acido ulmico } C^{12}\, I^6\, O^3 \\ \text{16 at. acqua } I^{16}\, O^8\end{array}\right.$$

L'acido ulmico può essere estratto col carbonato di potassa, da diverse materie ove l'abbiamo rinvenuto.

Braconnot indica il processo seguente ad ottenerlo. Si riscaldano in un crogiuolo d'argento pesi eguali di segatura di legno, carta fruscia e di potassa caustica con una piccola quantità d'acqua. Si agita continuamente. La materia si ammollisce e si discioglie quasi istantaneamente, molto gonfiandosi. Si ritira il crogiuolo dal fuoco, e si continua ancora ad agitare. Operandosi al sicuro dal contatto dell'aria, il legno si rammollirà senza formare acido ulmico. La massa assorbe l'ossigeno dell'aria per convertirsi in acido ulmico. Versando un acido nell'ulmato di potassa per tal modo formato ottiensi un sale di potassa e si precipita l'acido ulmico che vien poi raccolto sur un filtro. La potassa operando sul legno per mezzo del calorico forma una combinazione che precede l'acido ulmico e che bisognerebbe fondatamente esaminare. Nello stesso tempo sviluppasi del gas idrogeno.

3138. L'acido ulmico è d'un bruno quasi nero. Diseccato è fragilissimo e si rompe in frammenti angolosi: è quasi insolubile nell'acqua. Precipitato dalla sua dissoluzione in alcali, è allo stato d'idrato e allora si discioglie in mille cinquecento volte il suo peso d'acqua bollente, due mila cinquecento d'acqua a 15 o 18° sei mila cinquecento d'acqua a 0°. Colora l'acqua fredda in giallo bruno e l'acqua bollente in bruno cupo. È insolubile nell'acqua carica di un sale o acidulata. L'acido solforico lo discioglie senza alterazione apparente colorandosi di nero sepia. L'acqua lo precipita da questa dissoluzione. L'acido ulmico arrossa la tintura di tornasole.

L'acido ulmico dà alla distillazione 1/5 del suo peso di un liquido acqueo incoloro, contenente dell'acido acetico, una quantità un po' minore d'un liquido oleoso, solubile nell'alcool e nelle dissoluzioni alcaline, e depone quasi la metà del suo peso in carbone color bronzo.

La dissoluzione d'acido ulmico forma, stando a Braconnot, nella dissoluzione mista d'acido gallico e di gelatina, un precipitato bruno, vischioso, solubile nella gelatina in eccesso. L'acqua carica d'acido ulmico è quasi inte-

ramente decolorata dai nitrati di piombo e d'argento che formano precipitati bruni. È pure precipitata, ma solo dopo qualche tempo di miscuglio, dal nitrato di barite, dal nitrato d'argento, dal solfato di perossido di ferro, e dall'acetato di allumina. L'acqua di calce non produce cosa alcuna nella soluzione d'acido ulmico: ma la calce in polvere la decolora in gran parte. Con l'ossido di piombo la decolorazione è compiuta.

L'acido ulmico è solubile nell'alcool, che colla evaporazione spontanea l'abbandona in pagliuzze cristalline.

Le esperienze fatte dal sig. Boullay, per arrivare alla cognizione della composizione dell'acido ulmico, pare meritino fiducia. In sua sentenza una proporzione di quest'acido contiene:

60 at. carbonio	2295, 6	oppure	57, 64
30 at. idrogeno	187, 2	»	4, 70
15 at. ossigeno	1500, 0	»	37, 56
	3982, 8		100, 00

L'acido ulmico sostiene una parte importante nel fimo, nel terriccio e nella terra di landa. Opera probabilmente come ingrasso potente, sia allo stato libero, sia allo stato d'ulmato solubile a base d'ammoniaca od anche di calce.

L'ulmato d'ammoniaca, che si può preparare facendo digerire un eccesso d'acido ulmico idratato nell'ammoniaca, è suscettibile d'essere adoperato come colore di acquarello, e dà differenti varietà di bruno sepia.

In ragione dell'acido ulmico che contiene, le fuliggine in polvere dà, stando a Braconnot, colla sua mistura con l'acqua senza colla, e colla calce spenta, una materia colorante bruna, suscettibile d'essere applicata come tinta di fondo nella fabbricazione delle carte colorata.

Gli ulmati solubili possono servire a tinger in color giallo le lane, le sete, i cotoni alluminati.

Acido pettico.

Payen, *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXVI. p. 331.

Braconnot, *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXVIII. p. 173; et XXX. p. 102.

Vauquelin, *Giorn. di farm.*, t. XV. p. 340.

3139. Il nome col quale si indica quest'acido ricorda la proprietà che possede di formare gelatine voluminose, sia per sè stesso quando è allo stato d'idrato, sia quando lo si combina alle basi in modo da formar sali idrati.

La gelatina d'acido pettico idratato è incolora, insipida, leggermente acida, insolubile nell'alcool e assai poco solubile nell'acqua soprattutto a freddo. Esposta ad un dolce calore, si dissecca poco a poco diminuendo considerevolmente di volume. La quantità d'acqua che l'acido pettico e i pettati possono ritenere, senza perdere il loro stato solido, é in certo modo prodigiosa. Questa proprietà dell'acido pettico e dei pettati solubili è ancora esaltata dall'aggiunta dello zuccaro.

L'acido pettico distillato dà molto olio empireumatico e lascia un abbondante residuo di carbone. Non si sviluppano prodotti ammoniacali, il che prova che non contiene azoto.

L'acido solforico lo annerisce sviluppando dell' acido solforoso: l'acido nitrico lo converte in acidi ossalico e mucico. La potassa caustica in fusione lo trasforma facilmente in acido ossalico. I carbonati alcalini in dissoluzione, sono decomposti dall'acido pettico, coll'aiuto di un leggero calore, e l'acido carbonico si sviluppa.

Esistono nei vegetabili due sostanze, che l'una e l'altra formano il principio di quasi tutte le gelatine che possono estrarsi dalle diverse parti delle piante.

Delle due sostanze l'una è l'acido pettico, che trovasi, stando a Braconnot, nelle barbabietole, nelle carote, nei navoni, nei tubercoli della dalia e del tartufo bianco nelle radici della fitolacca, della scorsonera, della peonia, della flomide tuberosa, del romice, della filipendula, nei bulbi e segnatamente nella cipolla comune: nei fusti e nelle foglie delle piante erbacee e negli strati corticali di quasi tutti gli alberi che lo somministrano sovente incoloro, come il sambuco, e che lo danno talvolta sporco d' una materia rossa, come nel ciriegio, nell'acero, e nel nocciuolo anellano; nei frutti, cioè nei pomi, nei peri, nei susini e nei frutti dei cucurbitacei: nei grani e finalmente nella segatura di legno.

L'altra fu chiamata pettino dallo stesso chimico. Esiste nei ribes, nella maggior parte de'frutti, e nelle corteccie di quasi tutti gli alberi. È raro che una parte qualunque d'una pianta non contenga l'una o l'altra di queste due sostanze. Il pettino può passare allo stato d'acido pettico con una estrema facilità. Gli alcali caustici operano questo effetto istantaneamente. Come lo studio del pettino è posteriore a quello dell'acido pettico, è facile comprendere che una parte dei vegetabili o degli organi ove si è trovato questo acido potrebbe ben contenere il pettino sol-

tanto. In ogni caso lo stretto rapporto che esiste fra questi due corpi, ne induce a studiarli insieme.

A procurarsi facilmente l'acido pettico si riducono in polpe, raspandoli, navoni e carote, se ne esprime il succo e si lava a estinzione il residuo collocato poi in un sacco per schiacciarlo più facilmente.

Se si operano le lavature con dell'acqua che contiene del solfato di calce, una parte dell'acido pettico potrà passare allo stato di un composto insolubile nell'acqua o nei carbonati alcalini. Ma è facile distruggere questo effetto per mezzo d'un piccolo eccesso di carbonato di soda aggiunto all'acqua destinata alla lavatura. La polpa, sendo convenientemente lavata, la si stempera in sei od otto volte tanto d'acqua: vi si aggiunge circa un decimo del suo peso in carbonato di soda cristallizzato, o pur un cinquantesimo di potassa caustica. Si fa bollire il tutto per una mezz'ora. Si filtra il liquore bollente, e si può precipitare l'acido pettico per mezzo d'un acido, ma allora è difficile a lavarsi. Si decompone dunque di preferenza il pettato alcalino con del cloruro di calcio dilutissimo di acqua: si forma così un pettato di calce affatto insolubile, che si lava e si fa bollire nell'acqua entro cui siasi posto un po' d'acido idroclorico che s'impadronisce della calce, e mette in libertà l'acido pettico. Finalmente l'acido pettico deve essere ancor lavato all'acqua fredda.

La proprietà dell'acido pettico di formare una gelatina per sè stessa insipida, e che ritiene in combinazione una considerevole quantità d'acqua, la rende atta a diverse applicazioni, da cui potrebbesi in certi casi trarre un partito vantaggioso. Aggiungendo a questa sostanza materie sapide, se ne formano facilmente conserve refrigeranti, gustose e convenientissime a soddisfare i malati di cui si vuol eludere l'appetito disordinato. Ecco la ricetta che dà il sig. Braconnot per far gelatine d'acido pettico. Si piglia 1 parte d'acido pettico gelatinoso e 3 p. d'acqua distillata; vi si versa, poco a poco, una dissoluzione di potassa, o di soda leggiera, fino a che il liquore sia un poco alcalino: si riscalda e vi si aggiungono 3 p. di zuccaro di cui una porzione fu fregata su la scorza di limone, poi un po' d'acido idroclorico diluito, e si agita. Bentosto non si ha più che una massa gelatinosa zuccherata ed aromatizzata con l'essenza di limone. Si possono fare per tal modo conserve di vainiglia, di fior d'arancio, di garofano, di moscada, di cannella, di rosa, ec. L'alcool aromatizzato forma egualmente gelatine gustose col pettato di potassa zuccherato.

L'acidò pettico può servire ancora a far limonate e conserve gelatinose. Fatte queste preparazioni vanno però soggette a sfiorire, ma non possono inacidirsi. Si può amministrarle come antidoti emollienti in tutti i casi di avvelenamento. Vedremo dalla natura delle proprietà dei pettati, che quelli che sono solubili possono attutare l'azione funesta di certi veleni minerali ed in particolare dei sali di piombo, di rame, di zinco, d'antimonio e di mercurio. Non potrebbe dirsi lo stesso degli avvelenamenti col sublimato corrosivo, col nitrato d'argento o coll'emetico: perchè i precipitati formati da questi sali sono sensibilmente solubili in un eccesso di gelatina pettica.

Pettati. I pettati di potassa, di soda e di ammoniaca sono solubili nell'acqua, ma vengono precipitati allo stato di gelatina, anche dai sali che sono senza azione sur essi. La potassa e la soda producono nella loro dissoluzione un precipitato formato di sottopettati di queste basi, stando a Braconnot. L'ammoniaca non produce questo effetto e può essere separata dal pettato neutro con l'alcool. Il pettato neutro d'ammoniaca diventa acido colla disseccazione, e ripiglia poi lo stato gelatinoso nell'acqua.

Le basi i di cui carbonati sono insolubili formano con l'acido pettico combinazioni insolubili. Il miglior modo di ottenerle pure, consiste a prepararle per doppia decomposizione col pettato neutro d'ammoniaca. Alcuni fra questi pettati sono un po' solubili nelle soluzioni dei pettati alcalini: tali sono quelli d'antimonio, di mercurio, d'argento; ma ciò non accade pei pettati di zinco, di piombo e di rame.

Pettato di potassa. Il pettato neutro di potassa si presenta, dopo disseccato, sotto forma di una massa screpolata e gommosa. Si ridiscioglie lentissimamente nell'acqua fredda: è insipido. Gittato sur una lastra riscaldata a rosso cupo si trasforma in ulmato di potassa. Ad una temperatura più alta, si gonfia considerevolmente e finisce col deporre un misto di carbone e di carbonato di potassa. Questo sale, come abbiam detto, costituisce con la potassa un sotto-sale poco solubile. Un'aggiunta di potassa precipita dunque le sue dissoluzioni. Da ciò si spiega come nella preparazione dell'acido pettico con la potassa caustica, sia indispensabile evitare un eccesso d'alcali. È formato di

acido pettico	85
potassa	15
	100

Il peso atomistico apparente dell'acido pettico sarebbe dunque di 3343, ma siccome questo sale racchiuderebbe certo dell'acqua, un tal peso dev'essere troppo forte.

Pettato di rame. S' offre allo stato d'idrato, in grumi verdi gelatinosi, sui quali l' acqua fredda e calda e l'acido acetico debole sono senza azione. L'acido nitrico diluito s'impadronisce della base e mette l'acido pettico in libertà: così accade degli altri acidi potenti. La potassa caustica s'impadronisce d'una parte dell'acido, lasciando un sotto pettato.

Pettino

Braconnot. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLVII. p. 266 e t. L. p. 381.

3140. Collochiamo qui, come abbiamo indicato, una sostanza neutra, che sembra avere con l' acido pettico rapporti analoghi a quello che esistono tra l'acido esculico e la saponina, e forse tra l'acido stearico e la stearina.

Sarebbe utilissimo alla chimica organica lo studiare a fondo la natura del pettino e dell'acido pettico, ricercando in virtù di quali modificazioni il primo di questi corpi dia origine al secondo: perchè questi due corpi appartengono ad un gruppo destinato ad accrescersi.

Si conosceva da lungo tempo l'esistenza d'una materia gelatinosa nei frutti, ma si andava poco d'accordo sulle sue proprietà. Vauquelin, che l'avea incontrata nella cassia e nel tamarindo, credeva in questi ultimi tempi, che non differisse dall'acido pettico. John al contrario, la supponeva identica con la bassorina. Guibourt avea dato il nome di *grossuline* ad un prodotto ottenuto dal suco di ribes (*groseilles*) fermentato e che sembra derivare da una alterazione.

Il principio gelatinoso, può essere separato da tutti i frutti col mezzo dell'alcool che lo precipita sotto forma di una gelatina. Così ottenuto dal suco di ribes nuovamente espresso è in quantità però considerevole, se si è risparmiato l'alcool; ma, abbandonando il misto a sè stesso per uno o due giorni, tutta la materia mucosa si coagula in una massa gelatinosa tremolante, che non domanda più che essere espressa gradualmente e ben lavata con dell'alcool diluito, per somministrare il principio gelatinoso in uno stato di sufficiente purezza. Disseccato, è in frammenti membranosi, semitrasparenti, che rassomigliano a colla di pesce.

Così disseccato e immerso in cento volte circa il suo peso di acqua fredda, si gonfia eccessivamente e finisce col discioglicrvisi interamente, dando una massa di gelatina omogenea avente l'aspetto dell' amido, ma che non produce alcuna reazione azzurra coll' iodio.

L'acqua alla temperatura della ebollizione, sembra avere maggior azione sul pettino disseccato, che l'acqua fredda; si discioglie ad un certo punto nell'alcool debolissimo e bollente. Questo principio gelatinoso ben purificato, non arrossa la carta di tornasole.

Uno dei più notevoli caratteri di questo corpo consiste in ciò che è trasformato in totalità e istantaneamente in acido pettico sotto l'influenza della più leggicra traccia d'alcali fisso.

Il carbonato di potassa trasforma pure questa materia in acido pettico: ma il carbonato di soda e l'ammoniaca concentrata non hanno tale proprietà.

Aggiungendo un eccesso di potassa o di soda alla dissoluzione del principio gelatinoso, tutta la materia mucosa si precipita tosto allo stato di sotto pettato alcalino.

L'acqua di calce può convertire il principio gelatinoso, almeno in parte, in acido in pettico.

Questo principio è precipitato in masse gelatinose, solubili nell'acido nitrico diluito, coi sali solubili di barite e di stronziana, coll'acetato di piombo, col nitrato di rame, coi nitrati di mercurio, col solfato di niccolo, col clorurro di cobalto.

Non è affetto dalle infusioni di noce di galla.

Distillato somministra, senza fondersi, dell' olio empireumatico ed un prodotto acido in cui Braconnot non ha potuto riconoscere la presenza dell'ammoniaca. Resta un carbone abbondantissimo che lascia dopo la combustione una cenere giallastra formata di carbonato di calce, di solfato di calce, d'ossido di ferro e di fosfato di calce.

Trattato coll' acido nitrico somministra acidi mucico ed ossalico e qualche traccia appena di giallo amaro.

L'acido idroclorico riscaldato con la dissoluzione di questa materia mucosa, determina una reazione che fa prendere al misto un bel color rosso; e si forma una materia fioccosa dello stesso colore insolubile nell' ammoniaca.

Tali sono le proprietà della materia che il sig. Braconnot ha studiato sotto il nome di pettino e che scoverse, nei susini, nei pomi, nelle albicocche ed in altri frutti.

L'analisi del pettino non fu fatta, e si presenterebbe molto interesse. Bisognerebbe cercare se questa materia, possa combinarsi con l'ossido di piombo, perchè è impossibile che quest'ossido non operi su di essa alla maniera della potassa e della soda e non la converta in acido pettico. Considerando la conversione sì facile del pettino in acido pettico sotto l'influenza d'un alcali, saremmo indotti a credere che il pettino provi una modificazione isomerica o che perda o guadagni dell'acqua soltanto. Ma potrebbe darsi ancora si producesse un'altra materia solubile e sfuggita alla sagacia di Braconnot. Esisterebbe allora, come diceva, cominciando questo articolo tra il pettino e l'acido pettico lo stesso rapporto che fra la stearina e l'acido stearico.

Acido caincico.

François, Caventou e Pelletier. *Giorn. di farm.*, t. XVI. p. 465.

Liebig. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLII. p. 186.

3141. Questo acido fù scoperto ultimamente nella scorza della radice di cainca, pianta della famiglia delle rubiacee, che cresce al Brasile e che gli indigeni adoperano contro le febbri intermettenti, l'idropisia, e in qualc' altra malattia. Dopo aver trattata la radice con l'alcool ed evaporato il liquore a siccità, se ne discioglie il residuo nell'acqua, si precipita colla calce, sino a che la dissoluzione perda della sua amarezza, e decomponendo il sal calcare che si deposita coll'acido ossalico, si ottiene l'acido caincico, che si purifica con ripetute cristallizzazioni.

Si può procurarsi ancora più direttamente quest'acido versando a goccie dell'acido idroclorico o acètico in una decozione acquosa di radice di cainca: l'acido caincico si depone lentamente durante parecchi giorni allo stato di piccoli cristalli: ma è coloratissimo, e ne resta una quantità notevole in dissoluzione nel liquore, a cagione della materia colorante che lo ritiene.

L'acido caincico non si discioglie che in sei cento volte il suo peso di acqua, e presso a poco nella stessa quantita d'etere solforico. È al contrario solubilissimo nell'alcool, e la sua dissoluzione saturata a caldo dà cristalli col raffreddamento. Cristallizza in aghetti bianchi, sottili; è inodoro. Il suo sapore primamente non si fa sentire, e sviluppa poi un forte amaro. Una temperatura di 100° non gli toglie che un po' d'acqua di cristallizzazione, ma quando si riscalda colla lampada ad alcool in un tubo

di vetro, si rammollisce e si carbonizza, spandendo un vapor bianco, e deponendo una massa concreta o piccolissimi cristalli leggieri. I prodotti sublimati sono senza amarezza e non contengono ammoniaca.

L'acido solforico discioglie l'acido caincico e lo carbonizza immediatamente. L'acido idroclorico ne opera la soluzione, e si rappiglia quasi subito in massa gelatinosa che l'acqua riduce in fiocchi bianchi, translucidi, ed ogni amara sostanza sparisce. L'acido nitrico si comporta nello stesso modo; e con un'azione prolungatissima, produce una materia gialla amara, senza alcuna traccia d'acido ossalico. Diluiti, gli acidi idroclorico e nitrico disciolgono appena l'acido caincico. L'acido acetico concentrato lo discioglie a freddo e lo converte, sotto l'influenza del calorico, in una massa insipida gelatinosa.

L'acido caincico forma con la potassa, l'ammoniaca, il barite e la calce, sali neutri solubili nell'acqua e nell'alcool. Gli acidi forti ne precipitano l'acido: le loro dissoluzioni nell'acqua non danno cristalli. L'acqua di calce forma nella dissoluzione acquosa del caincato neutro di calce un abbondante precipitato di sotto sale solubile nell'alcool bollente, d'onde si depone in larghi fiocchi, bianchi, molto alcalini.

Stando a Liebig, l'acido caincico sarebbe formato di

carbonio	57, 38
idrogeno	7, 48
ossigeno	35, 14
	100, 00

Allo stato cristallizzato, contiene in oltre dell'acqua, che perde a 100°.

Questi risultati indicherebbero la formola seguente

15 at. carbonio	57, 4
12 at. idrogeno	7, 5
35 at. ossigeno	35, 0
	99, 9

Il peso atomistico sendo sconosciuto, non può essere discusso.

Vedesi che l'acido caincico esigerebbe nuovi studii. Oltre la sua analisi che ha bisogno d'essere riveduta, bisognerebbe esaminare il sublimato cristallino che dà col calore, e che sembra costituire qualche nuovo acido pirogenato.

Si avrebbe inoltre a studiare accuratamente la natura e il

modo di produzioni della gelatina che si forma, quando si tratta l'acido caincico cogli acidi energici; si sa soltanto che è bianco, stitico, incristallizzabile è insolubile nell'acqua; che si scioglie negli alcali, e che gli acidi lo precipitano in una gelatina analoga all'acido pettico, ma solubile nell'alcool, il che distingue questi due corpi. Notiamo, terminando che l'acido caincico sembra avere qualche rapporto con la salicinia sia per le proprietà, sia anche per la composizione.

Acido stricnico.

Pelletier e Caventou. *Ann. di chim. e di fis.*, t. X. p. 169.

3142. Quest'acido che ha qualche rapporto con l'acido malico fu scoverto dai sig. Pelletier e Caventou che lo trovarono in parecchie specie di *stricni*, nella fava di sant' Ignazio, nella noce vomica ecc. Vi è combinato con la strichina. Fu prima di tutto detto acido igasurico, dal nome macese della fava di sant' Ignazio. Caventou poi giudicò opportuno di dargli il nome d'acido stricnico.

Per procurarselo, si prepara coll'etere la fava di sant' Ignazio o la noce vomica: la si tratta poi coll'alcool e si evapora la dissoluzione alcoolica: si aggiunge dell'acqua al residuo, si filtra e si fa digerire il liquore con la magnesia caustica. Si fa uno stricnato sensibilmente insolubile a freddo. Lo si lava all'acqua fredda e dopo averlo seccato, si prepara la stricnina con l'alcool bollente. Finalmente si discioglie lo stricnato di magnesio in una grande quantità d'acqua bollente; si filtra prontamente: si mescola la dissoluzione con dell'acetato di piombo, e si tratta lo stricnato di piombo precipitato coll' idrogeno zolforato.

La dissoluzione d'acido stricnico che si ottiene con questo mezzo, fornisce coll'evaporazione uno sciroppo brunastro d'onde l'acido si deposita in grani duri e cristallini.

Il suo sapore è stitticissimo ed acido. Si discioglie nell'acqua e nell'alcool.

Stricnati. Gli stricnati di potassa e di soda sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. Quello di barite è assai solubile nell'acqua, e si deposita sotto forma di vegetazioni spugnose, quando se ne evapora la dissoluzione.

I sali di ferro, di mercurio e d'argento non soffrono alcuna mutazione riguardo allo stricnato neutro d'ammoniaca. Ma questo sale colora in verde le dissoluzioni saline di rame, e da lì a qualche tempo vi si forma un pre-

cipitato di un verde chiaro, poco solubile nell'acqua, che i sig. Pelletier e Caventon giudicano un carattere proprio onde far riconoscere la presenza dell' acido stricnico.

Acido fungico.

Braconnot. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LXXVIV. p. 265 e t. LXXXVII. p. 237.

3143. Il sig. Braconnot scoprì quest'acido, che ha qualche analogia coll'acido lattico, in un gran numero di funghi, ed ordinariamente allo stato di combinazione colla potassa.

Facendo bollire il suco di fungo di noce, filtrandolo, evaporandolo, e trattando il residuo con l'alcool, questo lascia del fungato di potassa. Si discioglie coll' acqua, e si produce del fungato di piombo con doppia decomposizione. Si decompone quest' ultimo con acido solforico allungato di dieci volte il suo peso d'acqua. Si satura poscia l'acido fungico con ammoniaca, e si fa cristallizzare parecchie volte di seguito, il sale che ne risulta onde purificarlo. Si converte di nuovo in fungato di piombo, e si isola l'acido fungico dall'ossido di piombo, col mezzo dell'acido solforico allungato, o del gaz idrogeno solforato.

L'acido fungico possiede un sapore bruschissimo. È incristallizzabile e deliquescente.

Fungati. I fungati di potassa e di soda sono solubilissimi nell'acqua, insolubili nell'alcool, incristallizzabili. Quello d'ammoniaca, per lo contrario, cristallizza facilmente quando contiene un eccesso d' acido, in prismi esaedri regolari, solubili in due volte il loro peso d'acqua a 18 gradi. I fungati di barite, di calce e di magnesio sono cristallizzabili. Quello di barite esige quindici volte il suo peso d'acqua e quello di calce ottanta volte per disciogliersi alla ordinaria temperatura. I fungati d'allumina e di manganese si disseccano in masse gommose. Il fungato di zingo cristallizza in parallelepipedi. I fungati di piombo e d' argento sono insolubili nell'acqua e solubilissimi in un eccesso d'acido.

Acido equisetico.

Braconnot. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXXIX p. 10.

3144. Braconnot ha trovato l' acido echisetico combinato col magnesio e con alcune tracce di potassa e di calce nel *equiseto fluviatile.* È probabilissimo che esista in altre specie di equiseti o di rasperelle.

Dopo aver ottenuto il succo dai fusti freschi della ra-

sperella fluviatile, lo si evapora a consistenza sciropposa togliendo i sali depositati durante la concentrazione. Si prepara il sciroppo con l'alcool bollente; si discioglie il residuo nell'acqua e si versa nella dissoluzione dello acetato di barite sino a che cessi di precipitar del fosfato di barite. Si separa il liquor del precipitato, vi si versa dell'acetato di piombo che forma dell'equisetato di piombo insolubile e si decompone coll' acido fosforico o l' idrogeno fosforato. Il liquor acido evaporato sino a consistenza sciropposa dà col raffreddamento dei cristalli d'acido equisetico. Si separa una piccola quantità di fosfati di barite e di calce da cui è accompagnato disciogliendolo nell' alcool. Finalmente per togliere la materia colorante, si versa nell'acido in dissoluzione nell'acqua un po' di nitrato di piombo che la precipita; si filtra il liquore e si versa dell' acetato di piombo per riprodurre un equisetato di piombo puro. Non resta più che ad estrar l'acido dall'equisetato di piombo che si precipita.

L'acido equisetico cristallizza in aghi radiati o in cristalli confusi inalterabili all' aria. Il suo sapore è acre, e meno forte di quello dell'acido tartarico. Si discioglie meno bene di esso nell' acqua e nell' alcool. Quando la dissoluzione acquosa è un po' concentrata colla evaporazione, dà origine a crosle cristalline, che si rinovano a misura che si rompono. Il calore ne opera primamente la fusione, poi la decomposizione che si effettua con gonfiamento; produce un liquido acido incristallizzabile, con una piccola quantità d'olio empireumatico.

Equisetati. Gli equisetati di potassa e di soda sono deliquescenti ed incristallizzabili; ma quello d'ammoniaca cristallizza. L'equisetato di barite è solubilissimo, e la sua dissoluzione evaporata lascia un residuo che rassomiglia ad uno smalto bianco. Gli equisetati di calce, di magnesio e di zinco sono solubilissimi nell' acqua e restano dopo la sua evaporazione sotto forma di masse gommose, inalterabili all'aria. Tutti i sali citati sono insolubili nell'alcool. L'acido equisetico non produce precipitato nei sali di protossido di ferro e ne fa uno in quelli di perossido. Gli equisetati di piombo e di protossido di mercurio sono insolubili nell' acqua e nell'acido acetico ma si disciolgono nell'acido nitrico. L'acetato di piombo, il protonitrato di mercurio formano nella dissoluzione acquosa di quest' acido precipitati bianchi quagliatl ridisciolti poi da un eccesso d' acido nitrico. Quando è puro non turba nè il nitrato di piombo, nè quello d'ar-

gento, sali precipitati dall'equisetato di potassa. Lo stesso dicasi del protocloruro di stagno. L'equisetato di rame è quasi insolubile. Lo si ottiene facilmente per doppia decomposizione. Quando lo si prepara con liquori diluiti, il precipitato che si forma è cristallino, granuloso, brillante e del più bel verde azzurrastro.

Fra tutti gli acidi che la mancanza di dati mi costrinse a raccogliere senz'ordine in questo capitolo l'acido equisetico è certo il più degno d'attenzione: si assomiglia tanto all'acido tartarico o chinico, che un lavoro analitico il quale ne determinasse la natura darebbe importanti risultamenti.

Acidi verdoso e verdico.

3145. Il sig. Runge trovò in un gran numero di famiglie vegetali un acido che chiamò verdico, a cagione della proprietà che possiede di inverdire all'aria formando un altro acido più ossigenato. Berzelius propose di richiamar verdoso il primo di questi acidi, riserbando il nome d'acido verdico a quello che si forma assorbendo l'ossigeno.

L'acido verdoso s'è incontrato nei cinaraccfali, negli eupatorii, nei cicoracei, nelle valeriane, nei caprifoliacei e in parecchie ombellifere e plantaginate; lo si estrae dalla radice della scabiosa succisa ridotta in polvere dopo essere stata disseccata e primamente spogliata delle sue fibre. Lo si apparecchia con l'alcool, si concentra il liquore e vi si versa dell'etere. Si disciolgono nell'acqua i fiocchi che ne sono precipitati: si mescola la dissoluzione con dell'acetato di piombo che forma un precipitato che trattasi coll'idrogeno solforato. Questo lascia l'acido verdoso in dissoluzione nell'acqua. Colla evaporazione si ottiene l'acido sotto forma d'una massa gialla inalterabile all'aria.

Il verdito d'ammoniaca o tutt'altro verdito alcalino, essendo esposto all'aria, poco a poco inverdisce assorbendo l'ossigeno. Gli acidi ne precipitano poi dell'acido verdico d'un rosso bruno. I verditi della seconda sezione e quelle delle seguenti sono gialli.

I verdati son tutti verdi e presentano nelle loro composizioni una proporzione d'ossigeno maggiore che nei verditi, stando ai saggi analitici del sig. Runge. Tutti questi fatti sono sì curiosi, che è desiderabile vengano accuratamente studiati.

CAPITOLO VII.

METILENO E SUE COMBINAZIONI.

3146. I corpi che studieremo possedono una moltitudine di proprietà che somiglianti li rendono all'ammoniaca: contrastano cogli acidi che abbiamo descritti perchè sostengono la parte di basi energiche. La loro composizione più semplice, perchè sono carburi d'idrogeno, ne avrebbe autorizzati a prenderli in considerazione sin dal primo passo da noi fatto nello esame delle combinazioni organiche. Sotto certi rispetti anche sarebbe stato allora più opportuno un tale esame, se quello avesse preceduto degli acidi, perchè molto rischiara la composizione di questi ultimi.

Vedremo diffatto come tali carburi d'idrogeno producano sali acidi che godono di tutte le proprietà conosciute negli acidi organici. Per tal confronto non ho esitato ad asserire nel corso del collegio di Francia 1828, che gli acidi organici potevano essere considerati siccome sali acidi aventi per basi carburi d'idrogeno variabili. Le recenti esperienze del sig. Mitscherlich, di cui parleremo altrove, fan vedere che diffatto l'acido benzoico si rappresenta con un bicarbonato di bicarburo d'idrogeno. Senza esser troppo corrivi nell'adottare una tale opinione, ne sarà permesso notare com'essa prova almeno che un illustre chimico non ebbe tutto l'argomento per tacciare d'assurdità il ricordato pensiero del quale assumo apertamente la responsabilità (Berzelius, trattato di Chimica pag. 18. t. V.).

Stando a Berzelius un acido organico è un corpo di cui può formarsi un'idea precisa coi caratteri che si sono sinora studiati. Ma non sono di tale avviso, e se lo studio degli acidi quale fu fatto, ne dà a conoscere le caratteristiche proprietà di questi corpi, sarà pur duopo concedere che non ne scopre l'intima natura. Annunciando a tale proposito una opinione fu mio divisamento invocare delle esperienze, od offrir modo a trar partito da qualche reazione fortuita che tosto o tardi darà il filo del problema.

I carburi d'idrogeno formano sali acidi il cui numero diverrà probabilmente considerevolissimo in progresso di tempo, e la cui storia verrà necessariamente unita a quella degli acidi propriamente detti. Sarebbonsi ora po-

tuti confondere questi corpi: ma ho voluto rimaner fedele al sistema adottato di classamento che consiste a raccogliere intorno al radicale tutte le combinazioni di cui sembra capace. E però tali acidi saranno descritti qui coi sali neutri che loro corrispondono.

Devo ricordare che le sostanze di tal natura sono l'argomento delle discussioni che ho studiato far valere nel terzo capitolo di questo volume, e che non ripeterò. Descriverò questi corpi quali a me sembra dover descriverli, cioè come carburi d'idrogeno che contrar possono intime combinazioni cogli acidi, per tal modo sostenendo vece di basi minerali ed in particolare dell'ammoniaca.

Questi carburi d'idrogeno sono notevoli per la loro composizione, come vedesi nel prospetto seguente:

$C^2\ I^4$ metileno

$C^8\ I^8$ idrogeno bicarbonato.

$C^{16}\ I^{16}$ carburo d'idrogeno.

$C^{20}\ I^{16}$ citreno. Essenza di cedro.

$C^{40}\ I^{32}$ terebeno. Essenza di trementina.

$C^{40}\ I^{16}$ naftaleno o naftalina.

$C^{60}\ I^{24}$ para naftaleno.

$C^{24}\ I^{12}$ benzeno o benzino.

Le lacune rimaste tra queste diverse formole, i casi numerosi d'isomeria che presentano, tutto manifesta che i carburi d'idrogeno si moltiplicheranno molto e diventeranno il perno sul quale si aggirerà tutta la chimica organica.

Quello fra essi che studieremo il primo merita un tal posto, tanto per la semplicità di sua composizione quanto per la nettezza dei fenomeni ai quali dà origine.

Metileno.

Philips Taylor. *Philosophical journal.*, 1812.
Colin. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XII. p. 206.
Dobbereiner. *Schweigger journal.*, t. XXXII. p. 487.
Macaire e Marcet *figlio*, *Bibl. univ.* t. XXIV. p. 126.
Dumas e Peligot. *Memoria letta all'Accademia il 27 ottobre* 1833.

3147. I numerosi e notevoli prodotti che si formano con la distillazione del legno furono sottoposti ad un'attenta disamina in questi ultimi tempi da parecchi chimici. Fra tali prodotti uno se ne trova che venne successivamente indicato sotto i nomi d'etere pirolignoso, di spirito legnoso, e di spirito pirossilico. I sigg. Dumas e Peligot, l'opera dei quali ne servirà di scorta, hanno

in tal corpo riconosciuto tutti i caratteri d'un vero isomorfo con l'alcool ordinario.

Lo spirito legnoso si trova in dissoluzione nella parte acquosa dei prodotti della distillazione del legno. Questa essendo decantata, per separarla dal bitume non disciolto, si sottomette alla distillazione nelle fabbriche, affine di estrarne, almeno in parte, il bitume che tiene in dissoluzione. Lo spirito legnoso devesi cercare nei primi prodotti che dà questa distillazione.

Si raccolgono pertanto i primi dieci litri provenienti da ciascun ettolitro di liquore messo in distillazione, e si sottomette questo prodotto sporco a ripetute rettificazioni, come se si trattasse di concentrare dell'acquavite ec. Per la più spiccia si può, dopo la prima di queste rettificazioni, mettere nel lambicco della calce viva che ritiene l' acqua, senza alterare lo spirito legnoso. In ogni caso, non si arriva ad una assoluta rettificazione del prodotto, se non facendo uso di questo reattivo.

Il prodotto sporco, quale si può procurarselo nelle fabbriche di aceto legnoso, senza sturbare in nulla l'andamento del lavoro, racchinde dell'olio volatile, dell'acetato d'ammoniaca, ed una sostanza che si colora in oscuro all'aria, con una grande facilità. Tutte queste materie spariscono con convenienti rettificazioni sulla calce viva. Si rimane sorpresi, quando si fa la prima, della grande quantità d'ammoniaca che si sviluppa nel punto dell' aggiungimento della calce.

Lo spirito legnoso è puro, quando non colorasi all'aria e mischiasi coll' acqua in tutte le proporzioni senza intorbidarla, quando non forma nel protonitrato di mercurio un precipitato nero, e quando inoltre è senza azione sulle carte reattive. Se offre questi caratteri non può contener che dell'acqua, da cui la calce lo sbarazza. Siccome il punto d' ebollizione dello spirito legnoso è bassissimo, tutte le rettificazioni si fanno facilmente a bagnomaria, e per tal ragione è facile comprendere come per via di semplici distillazioni giunger si possa a sbarazzarlo da quasi tutte le sostanze che l'accompagnano; conserva solo un po' d'acqua che non gli si leva se non col mezzo della calce. A compir questi dati generali, daremo qui i particolari d'un trattamento fatto subire all'acido greggio nella fucina di Choisy-le-Roi.

Si distillarono, a fuoco nudo, 4 ettolitri d' acido ben decantato e si raccolsero un trenta litri dei primi prodotti condensati. Questo liquore era acidissimo e indicava

zero all'areometro. Era giallastro, un po' torbido e non presentava olio libero.

Misto con calce spenta dà un grande sviluppo d'ammoniaca: fu distillato a bagnomaria. Il liquore ottenuto fu immediatamente distillato di nuovo su di altra calce a bagno maria. Il prodotto di questa seconda rettificazione bolliva a 90° c. e ardeva come alcool debole. In capo ad alcuni giorni questo liquore avea lasciato depositare una polvere d'un rosso bruno che si è separato.

Siccome questo liquido racchiudeva molta ammoniaca libera, lo si è saturato con l'acido solforico. Al momento vi si è deposto del bitume che l'ha turbato. Si è sottoposto il tutto ad una nuova distillazione a bagno maria, dividendo il prodotto definitivo in due parti d' un litro ciascuna circa. La prima bolliva a 70 e la seconda ad 80°, l'una e l'altra turbate dall'acqua.

Due rettificazioni, con un peso di calce viva in polvere, eguale a quello della materia, somministrano allora lo spirito legnoso puro.

Da questa esperienza si può conchiudere che i prodotti acquosi della distillazione legnosa contengono più d'un centesimo di spirito, perchè in una esperienza ove si presentavano tante cause di perdita, se ne ritrasse circa 1/200. Questo rapporto non potrà stabilirsi più esattamente che per prove analoghe a quelle sulle quali si fonda l'esperimento dei vini con l' alcool, e varia senza dubbio con le circostanze della distillazione.

È evidente che l'apparecchio di Blumenthal s' applicherebbe in modo vantaggioso alla rettificazione di questo spirito, e che renderebbe poco necessari i diversi trattamenti descritti. Pure in mancanza d' un apparecchio di tal natura, si potrà sempre con un lambicco ordinario procurarsi un prodotto puro seguendo la strada indicata, o almeno una strada analoga. Col tempo conosceremo se lo spirito legnoso meriti d'essere considerato in Francia siccome un prodotto commerciale, e se val la pena di far apparecchi a rettificarlo come per la distillazione del vino.

La scoperta dello spirito legnoso è dovuta al sig. Philips Taylor. La trovò nel 1812, ma non pubblicò le sue osservazioni che nel 1822 per incidenza in una lettera indiritta ai redattori del *Philosophical Journal.*

3148. Considereremo lo spirito legnoso come un bidrato di metileno. Si dà il nome di metileno, che de-

riva da *methy* e *yle*, vino e legno, ad un radicale di cui è impossibile evitare la supposizione, se si vogliono ricondurre tutte le combinazioni che descriveremo ad una teorica comune.

Questo radicale è un idrogeno carbonato, il più semplice di tutti, perchè ogni volume racchiuderebbe il volume di ciascuno de' suoi elementi, il che gli assegnerebbe la composizione seguente:

4 at. carbonio	153, 05	oppure	85, 95
4 at. idrogeno	25, 00	»	14, 05
	178, 05		100, 00

Il metileno, l'idrogeno bi-carbonato e il carburo d'idrogeno del sig. Faraday, sarebbero dunque tre corpi isomerici, nei quali il numero degli atomi elementari andrebbe sempre raddoppiando, racchiudendo il primo C I, il secondo C^2 I^2, il terzo C^4 I^4.

Non si è potuto ben esattamente sviluppare il metileno dalle materie di cui parleremo; ma è facile vedere che l'esistenza ne fu sospettata da parecchi chimici, che hanno studiati i gas formati dalla decomposizione delle materie organiche; argomento ben degno di nuove indagini.

3149. *Bi-idrato di metileno o spirito legnoso.* Lo spirito legnoso è un liquido fluidissimo, incoloro, d'un odor particolare, alcoolico ad un tempo, aromatico e misto dell'odore d'etere acetico. Arde con una fiamma somigliantissima a quella dell'alcool.

Bolle a 66°, 5, sotto la pressione di 0, 761. La sua tensione è grandissima. La sua densità è eguale a 0, 798 alla temperatura di 20° c. cioè sensibilmente la stessa di quella dell'alcool puro.

Quando è press' a poco puro, è difficilissimo distillarlo anche a bagnomaria, a cagione degli sbalzi continui che accadono, o sia che il liquido trovisi solo nella storta, o sia che abbiasi della calce viva in pari tempo. Le rettificazioni sarebbero dunque per così dire impraticabili quando lo spirito legnoso si accosta alla sua purezza, se non si avesse cura di mettere nella storta 30 o 40 grammi di mercurio. Questo corpo, regolarizzando la distribuzione del calore, fa sparire tutti gli sbalzi; l'ebollizione diventa uniforme e la distillazione facile.

La densità del vapore è eguale a 1, 120.

Il risultato delle analisi dà per la sua composizione la formola seguente:

4 at. carbonio	153, 05	oppure	37, 97
8 at. idrogeno	50, 00	»	12, 40
2 at. ossigeno	200, 00	»	49, 63
	403, 05		100, 00

La densità del vapore legnoso s'accorda con questa formola, come si vedrà nel calcolo seguente

4 vol. vapore di carbonio	1, 6864
8 vol. idrogeno	0, 5504
2 vol. ossigeno	2, 2052
	4, 4420

$$\frac{4,\ 4420}{4} = 1,\ 1105$$

E però ogni volume di spirito legnoso racchiude un volume di carbonio, due volumi d'idrogeno ed un mezzo volume d'ossigeno.

Rappresentando lo spirito legnoso come un bi-idrato di metileno racchiuderebbe un volume di vapor acqueo, e un volume di metileno condensati in un solo: oppure:

1 at. di metileno	178, 05	oppure	44, 17
4 at. acqua	225, 00	»	55, 83
	403, 05		100, 00

Lo spirito legnoso si conserva, senza alterazione, al contatto dell'aria in una boccia mal turata, per esempio: ma quando si mette lo spirito legnoso in vapore a contatto coll'aria e col platino divisissimo che si chiama nero di platino, si sviluppa molto calore e si produce dell'acido formico. Si sa che l'alcool sottomesso alla stessa azione produrrebbe dell'acido acetico.

Per fare con facilità una tale esperienza, bisogna collocare una campana superiormente aperta sur un largo piatto contenente dell'acqua distillata; si distribuiscono in alcune capsule quindici o venti gramme di nero di platino, si mette dello spirito legnoso in un vetro e si colloca il tutto sotto la campana. Bentosto il vapore dello spirito legnoso si spande in questo, e la reazione si opera a misura che il misto di vapore e d'aria giunge al contatto del nero di platino. Vapori abbondanti vengono a condensarsi sulle pareti della campana, e scorrono nel piatto, di cui l'acqua poco a poco acquista la reazione acida.

Ma è facile convincersi che lo spirito legnoso resiste

assai meglio dell'alcool alla ossidazione. Avendo cura di rinnovare lo spirito legnoso, a misura del bisogno, si giunge in capo ad alcuni giorni a procurarsi un liquor acido ricco tanto che sia facile incontrarvi dell' acido formico.

Ora è indubitato che l'alcool si converte in acido acetico in tal circostanza, in virtù d'una formazione d'acqua a spese del suo idrogeno, e della fissazione d'una quantità d'ossigeno equivalente a quella dell'idrogeno che ha perduto; la stessa teorica dà conto della conversione dello spirito legnoso in acido formico. Difatto, se lo spirito legnoso perde tutto il suo idrogeno in tale reazione, l'ossigeno, che deve sostituirlo, trovasi appunto in rapporto tale che il bi-idrato di metileno è convertito in acido formico idratato, come indica la formola seguente:

$$C^4 I^4, I^4 O + O^4 = C^4 I^2 O^3, I^2 O + I^4 O^2.$$

Così lo spirito legnoso perde quattro volumi d'idrogeno e ne gnadagna due di ossigeno, conformemente alla teoria delle sostituzioni.

Se in cambio di esporre lo spirito legnoso alla lenta azione dell'aria e del nero di platino, lo si versa su quello goccia a goccia, il nero di platino si fa ad un tratto incandescente, come se si operasse con l' alcool ordinario. In tal caso lo spirito legnoso arde e produce acido carbonico in gran quantità. Il nero di platino non è più qui se non un agente atto a infiammare il corpo e i prodotti rassomigliano a quelli che darebbe lo spirito legnoso infiammato al contatto dell'aria, con un mezzo qualunque.

Il cloro opera meno vivamente sullo spirito legnoso che su l'alcool. È però, quando si versa dello spirito legnoso in una boccia di cloro secco, non si svilnppa calore, o ben poco se ne sviluppa, e l'azione si opera sol lentamente, anche sotto l'influenza solare.

Se si fa operare il cloro su lo spirito legnoso all'ombra, ma riscaldando leggermente il liquido, l'azione è ancor difficile e lenta. Bisogna distillare a più riprese la materia nella corrente di cloro perchè cessi la produzione d'acido idroclorico.

Quest' azione del cloro può dar origine a due liquidi differentissimi per la loro volatilità: il meno volatile si combina con l'ammoniaca e forma un corpo cristallizzabile.

Distillandosi una dissoluzione di cloruro di calce con dello spirito legnoso, si ottiene del cloroformio comune. L'esperienza è facile tanto quanto con l'alcool e l'acetone.

Si discioglie una libbra di cloruro di calce di buona qualità nell'acqua, si decanta il liquore accuratamente e lo si introduce in un matraccio con un'oncia di spirito legnoso; si scalda. Bentosto la reazione si opera e si ottiene nel recipiente un liquore oleoso che è il cloroformio impuro. Lo si separa per decantazione dall'acqua che vi soprannuota, e dopo averla agitato per qualche tempo con l'acido solforico concentrato, lo si rettifica sul barite caustico in polvere fina.

Gli acidi esercitano sullo spirito legnoso un'azione affatto speciale, che sarà partitamente esaminata negli articoli seguenti. Gli acidi ossigenanti, come l'acido nitrico, esercitano sullo spirito legnoso una debolissima azione, comparativamente a quella che producono su l'alcool. Si può distillare insieme un misto d'acido nitrico di commercio e di spirito legnoso, senza che vi abbia azione, se non alla fine della distillazione. L'acido nitrico puro esercita un'azione vivissima su questo corpo coll'aiuto del calorico: si forma una gran quantità di vapori nitrosi e molto acido formico.

Lo spirito legnoso discioglie la potassa e la soda. Queste dissoluzioni si comportano come quelle che somministra l'alcool e si colorano all'aria.

L'azione della barite è specialissima. Al più alto grado di concentrazione lo spirito legnoso si riscalda sempre molto, quando lo si mette a contatto con questa base; la discioglie e rimane in gran parte combinato con essa. La porzione che può distillare a bagnomaria non ha più nè l'odore nè la composizione dello spirito legnoso.

Quando si mettono a contatto una dissoluzione di potassa nello spirito legnoso col sulfuro di carbonio si forma un prodotto somigliante ed analogo a quello che il signor Zeise ha descritto sotto il nome di idrossantato di potassa.

Lo spirito legnoso opera sui sali come dissolvente, press'apoco alla maniera dell'alcool; precipita i solfati dalle loro dissoluzioni acquee.

Quando si tratta questo corpo alla maniera dell'alcool per preparare l'argento fulminante, se ne ottiene infatti, ma meno che con l'alcool e senz'alcuna viva reazione.

Lo spirito legnoso discioglie perfettamente le resine, e siccome è più volatile dell'alcool, il suo uso nella fabbricazione delle vernici è convenientissimo. È fuor di dubbio che verrà un giorno sostituito all'alcool in questa applicazione industriale, dappertutto ove il prezzo di di quest'ultimo sia un poco alto.

Siccome dissolvente lo spirito legnoso è meno atto dell'alcool a disciogliere corpi che esigono dissolventi idrogenatissimi: ma è più atto di lui a disciogliere sostanze ricche in ossigeno. Così, dicendosi acqua, spirito legnoso, alcool, etere, si può avere un'idea precisa del grado e della tendenza di ciascuno di questi corpi. Vedesi che lo spirito legnoso interverrà con profitto nella analisi dei corpi organici.

3150. *Idrato di metileno.* Quando si distilla un mescuglio di una parte di spirito legnoso con 4 parti di acido sulforico concentrato, accadono fenomeni perfettamente simili a quelli presentati dalla distillazione d'un mescuglio d'alcool e d'acido solforico concentrato. Il misto abbrunisce un po' e finisce coll'annerire, ma non si gonfia facilmente tanto quanto i misti prodotti con l'alcool ordinario.

Nei primi istanti dell'ebollizione fino alla fine della reazione si sviluppano gas in abbondanza. Si scopre facilmente la presenza dell'acido carbonico e quella dell'acido solforoso nei prodotti gasosi. A sbarazzarsi di questi due corpi, bisogna mettere il gas in conttato per ventiquattr'ore con frammenti di potassa caustica. In capo ad alcun tempo, rimane un gas che non è acido, che si discioglie interamente nell'acqua, che possede un odor etereo, e che arde con una fiamma simile a quella dell'alcool. Questo gas, che fu detto *idrato di metileno*, è per lo spirito legnoso quello che l'etere ordinario è per l'alcool: cioè il bi-idrato di metileno ha perduto la metà della sua acqua per formare l'idrato gazoso, appunto come l'alcool ha perduto la metà della sua acqua per formar l'etere ordinario.

Ai risultamenti delle analisi eudiometriche, che provano come questo gas esiga tre volte il suo volume d'ossigeno, e dia due volte il suo volume d'acido carbonico, saremmo tentati a confonderlo coll'idrogeno bicarbonato.

Ma tenendo conto della sua densità eguale a 1, 61, conviene ammettere che l'idrato di metileno è appunto formato di:

2 vol. vapor di carbonio	0, 8432
2 vol. idrogeno	0, 1376
1 vol. vapore acqueo	0, 6200
	1, 6008

Questo corpo presenta uno de' più strani esempli di isometria, perchè possede esattamente la stessa composizione dell'alcool, ed ha la stessa densità del vapore alcoolico.

E però il numero e la condensazione degli atomi sono somiglianti in questi due corpi ed è necessario che la disposizione degli atomi non sia la stessa, perchè si nota sì gran differenza nelle loro proprietà.

La teoria adottata qui dà perfetta ragione di tal differenza. Difatto l'uno e l'altro di questi corpi contiene un volume di vapor acquoso. Ma l'idrogeno e il carbonio che formano un sol volume d'idrogeno bicarbonato nell'alcool comune, rappresentano due volumi d'idrogeno carbonato nel nuovo gas, cioè due volumi di metileno.

Egli è chiaro che l'alcool e l'idrato di metileno offrono ai fisici una buona occasione di studiare, comparativamente, due corpi della stessa composizione, dotati di differentissime proprietà. Questi due corpi possono ottenersi puri, in quantità, e sono facili ad adoperarsi per l'esperienze relative alle loro proprietà ottiche e calorifiche.

Considerando la composizione dell'idrato di metileno sotto questo punto di vista sarebbe formato di:

4 at. carbonio	153, 05	oppure	52, 68
6 at. idrogeno	37, 50	»	12, 90
1 at. ossigeno	100, 00	»	34, 42
	290, 55		100, 00
1 at. metileno	178, 05	oppure	61, 28
2 at. acqua	112, 50	»	38, 72
	290, 55		100, 00

Finalmente questo volume di un tal gas contiene due volumi di metileno per un volume di vapor acqueo.

L'idrato di metileno è un gas incoloro, d'un odor etereo, che arde con una fiamma pallida come quella dell'alcool. Raffreddato a 16° non si liquefà.

L'acqua discioglie circa trentasette volte il suo volume alla temperatura di 18°, acquista un odor etereo ed un acre sapore.

L'alcool ne discioglie ben più, lo stesso dicasi dello spirito legnoso.

L'acido solforico ne discioglie una gran quantità, che abbandona quando è diluito d'acqua.

Sali di metileno formati dagli idracidi.

3151. Quando si fa reagire il bi-idrato di metileno sugli idracidi, si producono nuovi composti perfettamente analoghi agli eteri idroclorico, idriodico, ec. In tali com-

posti, a nostro avviso, entra sempre in ogni volume del composto un volume d'acido per un volume di metileno. Sicchè l'acqua che costituisce il bi-idrato di metileno, si separa e diventa libero durante la reazione.

Questi corpi, al pari degli eteri, ai quali corrispondono, sono perfettamente neutri. Sono stabilissimi, e resistono non solo all'azione dell'acqua, ma a quella pure delle basi forti, come la potassa, la soda o l'ammoniaca. I reattivi più sensibili non possono manifestarvi la presenza degli acidi che racchiudono, sinchè non sia distrutta la combinazione, ardendo i corpi o riscaldandoli a rosso.

Idroclorato di metileno. L'idroclorato di metileno corrisponde all'etere idroclorico, ma non si prepara precisamente nel modo medesimo. Il più comodo procedimento ad ottenerlo consiste nel riscaldare un misto di due parti di sal marino, una parte di spirito legnoso, e tre parti di acido solforico concentrato. Coll'aiuto d'un lene calore, si ottiene un gas che può raccogliersi sull'acqua, e che non è altro se non l'idroclorato di metileno puro. L'acqua ritiene i vapori dei diversi prodotti accidentali che potrebbero svilupparsi, e che sarebbero spirito legnoso, idrato di metileno ed acido solforoso.

Se si prova a condensar questo gas, non si ottiene traccia di prodotto liquido a 18° al disotto di zero; è probabile che ad una temperatura un po' più bassa si possa liquefarlo.

L'idroclorato di metileno è un gas incoloro, d'un odor etereo e di un sapor zuccheroso: arde con una fiamma bianca nel mezzo e verde agli orli, l'acqua ne discioglie 2, 8 volte il suo volume alla temperatura di 16° e sotto la pressione di 0, 765.

L'idroclorato di metileno, o lo si consideri allo stato gasoso, o lo si prenda in dissoluzione, è un corpo perfettamente neutro, senz'azione su la tintura di tornasole, come anche sul nitrato d'argento, e di cui sotto questo doppio rapporto, le proprietà si riferiscono esattamente a quelle dall'etere idroclorico.

La sua densità determinata dalla esperienza è eguale a 1, 736, e la sua analisi fa vedere che contiene un volume di metileno. Siccome la densità dell'acido idroclorico è eguale a 1, 2474, è manifesto che il corpo il quale ne occupa, è formato d'un volume di metileno e d'un

altro d' acido idroclorico condensati in un solo: il che darebbe:

1 vol. metileno	0, 4904
1 vol. acido idroclorico	1, 2474
	1, 7378

Si può dunque stabilire la composizione di questo corpo nel modo seguente

4 at. carbonio	153, 05	oppure	24, 17	100, 00
6 at. idrogeno	37, 50	"	3, 90	
2 at. cloro	442, 65	"	69, 91	
	633, 20			
1 at. metileno	178, 05	oppure	28, 12	100, 00
1 at. acido idroclorico	455, 15	"	71, 88	
	633, 20			

L'idroclorato di metileno, sendo sottoposto all'azione di un calor rosso, si decompone interamente. È facile farne l'esperienza. Basta dirigere il gas a misura che si forma in una boccia di Woulf per lavarlo, poi in un tubo contenente del cloruro di calcio per disseccarlo. Finalmente in un tubo di porcellana incandescente in cui si decompone. Fin che il tubo non è rosso non si effettua la decomposizione, ma quando la temperatura è giunta al rosso cerasa, l'idroclorato di metileno si decompone in acido idroclorico ed in un gas carburato. Il tubo di porcellana si copre d'uno strato sottile di carbone.

Sarebbe inutile il cercar proporzioni fra l'acido idroclorico e il gas carburato, sendo noto che in un apparecchio con turaccioli di sughero, l'acido idroclorico è assorbito in modo variabile e in quantità abbastanza grande per cambiare tutti i rapporti.

Spogliatosi il gas dell' acido idroclorico con l' azione dell' acqua, rimane ancora talvolta un po' d'idroclorato di metileno, che non si toglie se non con una grande quantità d'acqua. Bisogna dunque lavare il gas fino a che arde senza produrre acido idroclorico.

Per tal modo purificato, il gas carburato che rimane, arde con una fiamma bianca. Dà alla detonazione circa il suo volume d'acido carbonico, distruggendo presso a poco 2/3 del vol. d'ossigeno. Il cloro non opera su lui all'ombra, ma sotto i raggi solari i due gas si combinano.

È probabile che in tale decomposizione si possa procurarsi il metileno puro, mantenendo la conveniente temperatura.

Idriodato di mètileno. Lo si ottiene colla maggiore facilità, distillando una parte di fosforo, 8 p. iodio, e 12 o 15 di spirito legnoso. Si discioglie l'iodio nello spirito legnoso: si colloca la dissoluzione in una storta e vi si aggiunge il fosforo poco a poco. I primi frammenti determinano un'azione vivissima accompagnata da calore e produzione d'acido idriodico. Da che l'ebollizione prodotta è calmata, si aggiunge il resto del fosforo, si agita, e ben tosto bisogna riscaldare il matraccio: se no l'ebollizione cesserebbe ad un tratto. Si distilla finchè sviluppisi un liquido etereo.

Il residuo racchiude dell' acido fosforoso, dell' acido fosfometilico e del fosforo. È interamente decolorato. Il liquore ottenuto nel recipiente si compone di spirito legnoso e di idriodato di metileno. Si è separato quest'ultimo aggiungendo dell'acqua che tostamente lo precipita. Il peso di questo corpo è press' apoco eguale a quello dell'iodio adoperato. Questo idriodato, per siffatta guisa preparato, non sarebbe abbastanza puro. Bisogna ancora distillarlo con del cloruro di calcio e del *massicot* in grande eccesso. Si fa una tale distillazione a bagno maria.

L'idriodáto di metileno è incoloro, debolmente combustibile, non arde che nella fiamma d' una lampada, e sparge allora vapori violetti abbondantissimi. La sua densità è eguale a 2, 237 alla temperatura di 22° c. Entra in ebollizione a 40 o 50°.

L'analisi dà per la sua composizione $C^4 I^6 Io^2$ formola che la teoria anticipatamente indicava, e però l'idriodato di metileno dev'essere formato di

4 at. carbonio	153, 05	oppure	8, 65	100, 00
6 at. idrogeno	37, 50	»	2, 12	
2 at. iodio	1579, 50	»	89, 23	
	1770, 05			
1 at. metileno	178, 05	oppure	10, 06	100, 00
1 at. ac. idroclorico	1592, 50	»	89, 94	
	1770, 55			

Sali di metileno formati dagli ossacidi.

3152. Facendosi operare gli ossacidi sullo spirito legnoso si dà origine a due sorta di prodotti. Gli uni, veri sali neutri, corrispondono agli eteri composti formati dall'alcool. Gli altri, veri sali acidi, corrispondono all'acido fosfovinico.

I primi, perfettamente neutri si ottengono più facilmente che i corpi corrispondenti prodotti dall'alcool. Contengono un atomo di metileno, un atomo d'acido e due atomi d'acqua. Sono più volatili e più stabili dei composti alcoolici analoghi.

Per stabilire esattamente la teoria di queste combinazioni basta esaminarne una sola, e abbiamo preferito una combinazione novissima, il solfato di metileno che non ha nulla di analogo nella serie dell'alcool, almeno nello stato di purezza in cui fu ottenuto.

3513. *Solfato di metileno.* Il metodo più semplice per ottenere tal solfato consiste a distillare una parte di spirito legnoso con 8 o 10 parti d' acido solforico concentrato. Da che comincia l' ebollizione vedesi giungere nel recipiente un liquido oleoso, misto d'un liquor metilico. Bentosto il liquor oleoso diventa abbondantissimo e quando la distillazione è terminata, la quantità di questo liquido è almeno uguale a quella di spirito legnoso adoperato: il misto acido deve essere lentamente disciolto, ma con una sostenuta ebollizione. Con tale precauzione si può senza timore spingere il fuoco sino alla fine della distillazione, chè non v'ha gonfiamento.

Il liquido oleoso, separato per decantazione dal liquido acquoso o metilico, è agitato con un po' d'acqua, poi con un po' di cloruro di calcio. Lo si rettifica quindi a parecchie riprese su della barite caustica in polvere finissima.

Finalmente giova metterlo nel vuoto con dell'acido solforico concentrato e della potassa.

Questo liquido oleoso può contenere tracce d'acido solforico, dell'acido solforoso, dell'acqua, dello spirito legnoso, e facilmente da ciò si comprende, a che sia destinata ognuna delle precedenti purificazioni.

La lavatura ad acqua toglie l'acido solforico, il cloruro di calcio s'impadronisce dell'acqua, la barite è destinata a separar l'acido solforoso: finalmente il vuoto compie la purificazione all'uopo, separando lo spirito legnoso, od anche un po' d'acido solforoso, che sarebbe sfuggito alla barite.

Il prodotto oleoso rimasto dopo questi diversi trattamenti è incoloro, d'una densità di 1, 324 a 22.° c. Bolle a 188° c. sotto la pressione di 0, 761 senza alterazione.

Questo corpo contiene

4 at. carbonio	153, 04	oppure	19, 5
6 at. idrogeno	37, 50	»	4, 8
1 at. ossigeno	100, 00	»	12, 5
1 at. acido solforico	501, 16	»	63, 3
	791, 70		100, 1
1 at. metileno	178, 05	oppure	22, 5
1 at. acido solforico	501, 16	»	63, 3
2 at. acqua	112, 50	»	14, 2
	791, 71		100, 0

Il solfato neutro di metileno può, non solo, distillarsi senza alterazione, ma sopporta senza decomporsi una distillazione di 200°, cosa in certo notevolissima.

È lentamente decomposto dall'acqua fredda e rapidissimamente dall'acqua bollente, che sull'istante lo distrugge con violento sviluppo di calorico. Il solfato sparisce interamente, senza produrre alcun nuovo olio, e non si forma assolutamente che dell'acido sulfometilico e del bi-idrato di metileno che si rigenera.

È assolutamente impossente su la barite caustica. La barite idratata ed in generale gli alcali idratati o disciolti si decompongono al contrario colla maggiore facilità. Quando si mette a contatto per esempio una dissoluzione di potassa caustica con questo solfato sviluppasi tostamente una gran quantità di calorico, il solfato del tutto sparisce, non lasciando a suo luogo che del sulfometilato di potassa e dello spirito legnoso.

E però in questa reazione l'acqua è fissata, per produrre lo spirito legnoso rigenerato.

Il solfato di metileno presenta proprietà importantissime, in ciò che permettono di produrre tutte le combinazioni analoghe di metileno.

Riscaldato con del sal marino fuso si forma del solfato di soda e dello idroclorato di metileno gazoso che si sviluppa.

Riscaldandolo con del cianuro di mercurio o del cianuro di potassio, si produce del solfato di potassa o del solfato di mercurio, ed in pari tempo dell'idroclorato di metileno che si raccoglie allo stato liquido.

Distillandolo su del benzoato di potassa si ottiene del benzoato di metileno.

Riscaldandolo con del formiato di soda ben secco, si ottiene il formiato di metileno, che non avea per altro modo potuto formarsi.

Finalmente, ponendolo a contatto coi sulfuri alcalini, si ottengono dei corpi liquidi analoghi al *mercaptan* del sig. Zeise.

3154. *Nitrato di metileno.* Tale composto non è altro di fatto che una combinazione d'acido nitrico, di metileno e d'acqua, nei rapporti che si presentano sia pel solfato sia per gli altri corpi analoghi.

Nella serie dell'alcool non esistono combinazioni corrispondenti a questa, come se il nitrato d'idrogeno bicarbonato non avendo saputo resistere alle cause che tendono a distruggerlo, si fosse trasformato in nitrito. Lo spirito legnoso dando sempre origine a composti un poco più stabili dell'alcool, il nitrato di metileno ha potuto resistere alle cause che tendono a rompere l'equilibrio tra le sue molecole. Ma da che il nitrato d'idrogeno bicarbonato non può prodursi, se ne potrebbe inferire che il nitrato di metileno sarebbe poco stabile. Di fatto detona ad una temperatura poco alta, quando è in vapori, e con una violenza che non ha permesso di dare uno studio compiuto di questo corpo per tanti motivi interessante.

Il nitrato di metileno non può ottenersi coll'azione diretta dell'acido nitrico su lo spirito legnoso; questo non dà cosa alcuna di notevole, se non verso la fine della operazione ove compariscono alcuni vapori rossi ed una certa quantità d'acido formico. Si ottiene, in quella vece, benissimo il nitrato di metileno trattando quello di potassa con un misto di spirito legnoso e d'acido solforico.

L'apparecchio è composto d'un gran matraccio tubulato, di un recipiente pure tubulato, che comunica con una boccia contenente dell'acqua salata, e circondato da un misto refrigerante; infine di un tubo proprio a condurre i gas in un cammino.

Nella storta si pongono cinquanta grammi di nitro in polvere, e vi si aggiunge un misto, fatto immediatamente di 100 grammi di acido solforico e 50 di spirito legnoso.

La reazione, favorita dalla temperatura iniziale di questo misto, comincia e si compie da sè stessa senza l'aiuto del calorico. Vedonsi pochi vapori rossi negli apparecchi: si forma al contrario molto vapore etereo, che si condensa in parte nel recipiente, ed in parte nella boccia raffreddata.

Quando la reazione è terminata si versa il liquore del recipiente nella boccia e si ottiene così nel fondo di esso uno strato spesso e incoloro di nuovo etere. A purificarlo

lo si vuol decantare, poi distillarlo a parecchie riprese sur un misto di *massicot* e di cloruro di calcio. La distillazione si fa in un bagno d'acqua bollente.

Il misto più sopra indicato somministra almeno 50 grammi di nuovo composto.

Questo prodotto non è ancor puro e racchiude evidentemente due eteri diversi. Difatto, quando lo si distilla, il punto d'ebollizione che prima è a 60 gradi, poco a poco s'innalza a 66° e vi si mantiene senza ulteriori variazioni.

La parte che si distilla tra i 60 e 63°, fu poco studiata: esala un odor idrocianico marcatissimo. Quanto al prodotto che bolle a 66° è il più abbondante, ed evidentemente il più puro: è il nitrato di metileno.

Questo corpo è incoloro, d'una densità di 1, 182 alla temperatura di 22°: bolle a 66°, esala un odor debole ed etereo. È perfettamente neutro, arde rapidamente e con una fiamma gialla.

Quando si mettono alcune gocce in un tubo e lo si riscalda, il liquido entra ben tosto in vapore e detona con forza: se il vapore è racchiuso in un'ampolla, la detonazione è violentissima, e se questa si opera in una boccia d'un quarto di litro espone a gravi accidenti.

Il nitrato di metileno non è dunque un corpo che possa essere maneggiato senza precauzione. Sin che è liquido par non presenti pericolo, ma il suo vapore ad una temperatura che non oltrepassa 120° detona con una energia facile a concepirsi, nelle idee generali ammesse dal maggior numero dei chimici. Difatto contiene dell'acido nitrico, dell'idrogeno e del carbonio, cioè elementi analoghi a quelli della polvere d'archibuso. Ma se quelli che ammettono la preesistenza d'un acido bell'e formato in questo composto, spiegano facilmente le sue proprietà esplosive, non vedesi troppo come ne renderebbero conto quelli che non ammettono in predisposizione molecolare in questo genere di corpi.

I prodotti della detonazione consistono in gas nitroso, gas carbonico ed acqua.

Quantunque una tale materia sia esplosiva a sì alto grado, si può, cosa ben singolare, farne l'analisi ardendola a calor rosso coll'ossido di rame, come si trattasse d'un prodotto organico qualunque. Solo l'analisi procede a sbalzi, ma a veder l'energia con la quale detona il vapor puro, bisognerebbe aspettarsi che salti il tubo in pezzi, il che mai non accade.

Il nitrato di metileno non è alterato dall'ammoniaca, non lo è a freddo da una dissoluzione acquosa di potassa, almeno rapidamente. Lo è invece ad un lene calore, e con molta rapidità da una soluzione alcoolica di potassa. Bentosto si riempie di cristalli nitrosi facili a riconoscersi.

Il nitrato di metileno par poco solubile nell' acqua. L'alcool, lo spirito legnoso ed i corpi analoghi, lo disciolgono al contrario facilmente.

3155. *Ossalato di metileno.* Composto di quella classe che corrisponde all'etere ossalico della serie dell'alcool.

Ad ottenere l'ossalato di metileno, bisogna distillare un misto di parti eguali d'acido solforico, d'acido ossalico e di spirito legnoso. Si ottiene nel recipiente un liquor spiritoso che esposto all'aria svapora bentosto, lasciando un residuo cristallizzato in belle lamine romboidali. A misura che la distillazione s'inoltra, la quantità di questo prodotto cristallizzabile aumenta. Alla fine i liquori ottenuti si rappigliano in massa.

Terminata la distillazione, si lascia raffreddare il matraccio, e vi si aggiunge una parte di spirito legnoso: si distilla di nuovo coi medesimi risultati.

I cristalli provenienti da queste due distillazioni, sendo ben asciugati sur un filtro, si purificano fondendoli a bagno d'olio per disseccarli, e distillandoli su del *massicot* secco, per isbarazzarli d'acido ossalico.

Il prodotto definitivo è l'ossalato di metileno puro.

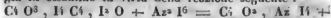
È un corpo incoloro, d' un odore analogo a quello dell' etere ossalico ordinario. Fonde verso i 51° e bolle a 161° sotto la pressione di 0, 761; cristallizza in rombi.

L' ossalato di metileno si discioglie nell' acqua fredda e si distrugge ben tosto nella dissoluzione, soprattutto a caldo, cangiandosi in acido ossalico e spirito legnoso. La più recente dissoluzione di questo corpo e la più neutra precipita tostamente l'acqua di calce.

Si discioglie nell' alcool e nello spirito legnoso, più a caldo che a freddo.

Gli alcali idratati lo distruggono rapidamente e formano degli ossalati e dello spirito legnoso.

Le basi anidre, almeno l'ossido di piombo, non l'alterano nè punto nè poco. L'ammoniaca secca lo converte in un nuovo prodotto che descriveremo poi; l'ammoniaca liquida si comporta con esso come con l'etere ossalico e lo cangia in ossamido in virtù della reazione seguente:

$C^4 O^3, I^4 C^4, I^2 O + Az^2 I^6 = C^4 O^2, Az I^4 +$

$C^4 H^4, H^4 O^2$, il che mostra come tutto il metileno dell'ossalato sia ripassato allo stato di spirito legnoso.

Il risultato delle analisi dà per la composizione dell'ossalato di metileno:

8 at. carbonio	306, 10	oppure	41, 18	
6 at. idrogeno	37, 50	»	5, 04	100, 00
4 at. ossigeno	400, 00	»	53, 78	
	743, 60			

1 at. metileno	178, 05	oppure	23, 95	
1 at. acido ossalico	453, 05	»	60, 92	100, 00
2 at. acqua	112, 50	»	15, 13	
	743, 60			

3156. *Formiato di metileno.* Distillati del formiato di soda ben secco e del solfato neutro di metileno, si ottiene per residuo del solfato di soda, e si sviluppa del formiato di metileno.

Questo è liquido, fluidissimo, più leggiero dell'acqua e molto più volatile. Possiede un odor etereo ed arde alla maniera dell'etere acetico. È formato di

8 at. carbonio	306, 0	44, 7
8 at. idrogeno	50, 0	6, 6
4 at. ossigeno	400, 0	48, 7
	759, 0	100, 0

1 at. metileno	178, 05	23, 5
1 at. acido formico	465, 50	61, 5
2 at. acqua	122, 50	15, 0
	756, 05	100, 0

Acetato di metileno. Si ottiene facilmente ed in abbondanza questo acetato distillando due parti di spirito legnoso con una parte d'acido acetico cristallizzabile, ed una parte d'acido solforico di commercio. Il prodotto ottenuto è posto a contatto con una dissoluzione di cloruro di calcio che ne separa un abbondante liquore etereo e leggiero, contenente molto aceto di metileno.

Siccome contiene ancora un po' d'acido solforoso e di spirito legnoso, lo si agita con calce viva, e lo si lascia in digestione per ventiquattr'ore con cloruro di calcio che s'impadronisce dello spirito legnoso. L'acetato di metileno riman puro.

I risultati dell'analisi conducono ad una formola sem-

plicissima $C^3 I^3 O$, oppure $C^{12} I^{12} O^4$, che si lascia decomporre in $I^2 O, C^4 I^4, C^8 I^6 O^3$, formola analoga a quella dell'etere acetico ordinario che dà col calcolo:

12 at. carbonio	459, 10	oppure 49, 15		
12 at. idrogeno	75, 00	» 8, 03	100, 00	
4 at. ossigeno	400, 00	» 42, 82		
1. at. acetato di met.	934, 10			

1 at. metileno	178, 05	oppure 19, 06	
1 at. ac. acetico	643, 55	» 68, 90	100, 00
2 at. ac. acqua	112, 50	» 12, 04	
	934, 10		

Vuol notarsi come l'acetato di metileno sia isomerico con l'etere formico ordinario, il che si vede nelle formole seguenti:

acetato di metileno $C^{12} I^{12} O4 = C4\ I4, I^2 O, C^8 I^6 O^3$
etere formico $C^{12} I^{12} O4 = C^8 I^8, I^2 O, C4\ I^2 O^3$

L'acetato di metileno offre inoltre lo stesso modo di condensazione che l'etere acetico ordinario, ogni atomo di questo corpo corrispondendo a 4 volumi del suo vapore.

L'acetato di metileno è un liquido incoloro, etereo, d'un odore aggradevolissimo che ricorda quello dell'etere acetico. Bolle alla temperatura di 58° c., sotto la pressione di o, 762. La sua densità è di circa o, 919 alla temperatura di 22°. La densità del suo vapore risulta dall'esperienza 2, 562; dal calcolo 2, 5738.

3157. *Benzoato di metileno.* Si ottiene questo benzoato, distillando 2 parti d'acido benzoico, 1 parte d'acido solforico, 1 parte di spirito legnoso, e precipitando coll'acqua il prodotto della distillazione. Tornando a distillare a due o tre riprese il residuo della prima operazione con nuove quantità di spirito legnoso, si ottengono nuove porzioni di benzoato di metileno. Il prodotto greggio ottenuto mediante la precipitazione coll'acqua essendo stato lavato a due o tre riprese, si agita con del cloruro di calcio, lo si decanta, e si distilla su del *massicot* secco. Infine lo si fa bollire sino a che il suo punto d'ebollizione si fissi. Deve arrivare a 198° circa.

Dall'analisi risulta la seguente formola.

32 at. carbonio	1224, 35	oppure	71, 00
16 at. idrogeno	100, 00	»	5, 80
4 at. ossigeno	400, 00	»	23, 20
	1724, 85		100. 00

1 at. metileno	178, 05	oppure	10, 33
1 at. acido benzoico	1433, 80	»	83, 15
1 at. acqua	112, 50	»	6, 52
	1724, 35		100, 00

Si può ottenerlo ancora distillando dell' ippurato di calce, con acido solforico e spirito legnoso.

Infine ci procuriamo questo benzoato con una semplice distillazione di un miscuglio di benzoato di soda molto secco, e di solfato neutro di metileno.

Il benzoato di metileno è oleoso, senza colore, dotato d'un piacevole odore balsamico che quello ricorda dell'olio di mandorle amare. È più pesante dell'acqua, bolle a 198° 5 sotto la pressione di 0, 761.

Non è solubile nell' acqua e si discioglie al contrario benissimo nello spirito legnoso e nei liquori alcoolici ed eterei.

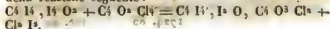
La densità del suo vapore dimostra che ogni atomo corrisponde a 4 volumi di vapore come nell' etere benzoico comune. L' esperienza dà una tal densità eguale a 4, 717, il calcolo la dà eguale a 4, 7506.

3158. *Ossiclorocarbonato di metileno.* Se si fa giungere dello spirito legnoso in un pallone pieno di gas clorocarbonico, la temperatura s' innalza di molto e la reazione termina fra qualche istante. Somministra dell'acido idroclorico e dell'ossiclorocarbonato di metileno che si separa sotto forma d' un olio pesante, quando lo spirito legnoso adoperato è un po' acqueo. Coll'aggiunta dell'acqua si opera la sua precipitazione, e lo si separa da quella per decantazione. Vien poi rettificato a bagnomaria sopra un grande eccesso di cloruro di calcio e di *massicot*, e digerito finalmente a freddo sopra alcuni frammenti di cloruro di calcio, se temesi vi rimanga un po' di spirito legnoso mescolato.

I risultamenti dell' analisi danno per sua composizione la formola seguente :

8 at. carbonio	306, 04	oppure	25, 9
6 at. idrogeno	37, 50	»	3, 1
2 at. cloro	442, 64	»	37, 3
4 at. ossigeno	400, 00	»	33, 7
	1186, 18		100, 0

Questo nuovo corpo dunque prende origine in virtù della reazione seguente :

$C^4 H^4, H^4 O^2 + C^4 O^2 Cl^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3 Cl^2 + Cl^2 H^2.$

Un atomo d'acqua appartenente allo spirito legnoso è dunque decomposto; il suo ossigeno si fissa sull'acido clorocarbonico per sostituirvi il cloro convertito in acido idroclorico. Il nuovo acido ossiclorocarbonico così formato e l'idrato di metileno rimanente dopo la decomposizione dell'acqua dello spirito legnoso si trovano precisamente in proporzioni da formare l'ossiclorocarbonato di metileno.

La qual sostanza è un liquido incoloro, fluidissimo, di forte odore, più pesante e più volatile dell'acqua e che arde con fiamma verde.

Acido sulfometilico.

3159. *Bisolfato di metileno o acido sulfometilico.* Tra le combinazioni del metileno ve ne sono di acide, corrispondenti agli acidi sulfovinico e fosfovinico.

Quando si mescolano dell'acido solforico concentrato e dello spirito legnoso, si sviluppa molto calorico e si forma una gran quantità di bisolfato di metileno. Talvolta colla evaporazione spontanea del misto, lo si ottiene allo stato cristallizzato. Ma è difficile riprodurre a beneplacito questa cristallizzazione.

È facilissimo invece procurarsi il bisolfato di metileno per mezzo del doppio solfato di metileno e di barite. Questo sale, sendo disciolto nell'acqua, vi si aggiunge poco a poco tanto acido solforico che basti a precipitare in modo esatto la barite: si filtra e si evapora il liquido nel vuoto. Quando ha acquistata la consistenza di sciroppo, il solfato di metileno cristallizza in aghi bianchi.

Questo corpo è alterabilissimo; nel vuoto si distrugge prontamente formando del gas solforoso. È acidissimo, si discioglie nell'acqua fredda con facilità, meno bene nell'alcool. Forma sali doppii con tutte le basi minerali. Questi sali sono tutti solubili. Decomposti dal calorico i sali alcalini danno del solfato neutro di metileno in gran quantità.

Il solfato doppio di barite e di metileno cristallizza con una facilità ed una regolarità perfetta.

Quello di calce è deliquescente.

Quello di potassa cristallizza in laminette perlate. Gli altri non furono esaminati.

Sulfometilato di barite. Nulla di più facile della preparazione di questo sale. Se poco a poco si aggiunge una parte di spirito legnoso a due parti d'acido solforico concentrato, si sviluppa una gran quantità di calorico e il liquore racchiude l'acido sulfometilico. Nulla

impedisce di riscaldarlo sino alla ebollizione, ma il calore sviluppato col semplice mescuglio basta perfettamente a produrre il nuovo acido. Trattando il liquore diluito d'acqua con un leggero eccesso di barite, filtrando per sbarazzarsi del solfato di barite, sommettendo il liquido all'azione del gas carbonico e filtrando di nuovo si ottiene il sulfometilato di barite puro e neutro.

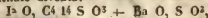
Si evapora dapprima il liquore a bagnomaria. Sugli orli della capsula si deposita del solfato di barite in piccola quantità, come se si evaporasse del sulfovinato di barite. E però, ben lontano dello evaporare sino in fine col calorico, bisogna, appena la concentrazione si accosta al punto in cui il liquore può dar dei cristalli, collocar la capsula in una scatola con della calce viva, perchè l'evaporazione si termine a freddo.

Bentosto il sulfometilato di barite cristallizza in belle lamine quadrate.

Le acque madri sottoposte ad una nuova evaporazione, cristallizzano con la massima facilità sino all'ultima gocciola, dando sempre belle lamine di grande dimensione.

Il sulfometilato di barite è incoloro, perfettamente trasparente. Esposto all'aria sfiora. Nel vuoto sfiora più rapidamente ancora e diventa opacissimo. Esposto al calore decrepita verso i cento gradi e sfiora più tardi senza fondersi: un calor più forte ne sviluppa dell'acido solforoso, dei gas infiammabili, dell'acqua e del fosfato neutro di metileno; rimane per residuo del solfato di barite colorato da alcune tracce di carbone. Riscaldato all'aria libera esala bentosto un vapor che s'infiamma, e lascia allor per residuo del solfato di barite puro.

L'analisi di questo sale coincide esattamente coi risultamenti che sarebbero calcolati dietro una formola analoga a quella del sulfovinato di barite. Questa applicata al sulfometilato diventa:

$$I^2\ O,\ C^4\ I^4\ S\ O^3 + Ba\ O,\ S\ O^3,$$

cioè in centesimi

1 at. solfato di barite	1458, 99	oppure	58, 8
1 acido solforico	501, 16	»	20, 2
4 at. carbonio	153, 04	»	6, 1
6 at. idrogeno	37, 50	»	1, 5
1 at. ossigeno	100, 00	»	3, 5
5 at. acqua	225, 00	»	9, 9
	2474, 79		100, 0

Combinazioni ammoniacali.

3160. Quando certi sali neutri di metileno sono posti in rapporto con l'ammoniaca ora secca, or anche liquida, si forma una nuova classe di corpi analoghi a quelli indicati sotto il nome di ossametano e di uretano.

Non solo l'ossametilano e l'uretilano che corrispondono all'ossametano ed all'uretano, furono prodotti facilmente, ma vi si trova per di più il sulfometilano, non conosciuto nella serie dell'alcool.

In tutti questi corpi l'ammoniaca sposta la metà del metileno che ripassa allo stato di spirito legnoso, mentre il resto degli elementi del prodotto adoperato, unendosi all'ammoniaca, forma il nuovo composto.

Il nitrato, il benzoato, l'acetato di metileno non han dato nulla sotto l'influenza dell'ammoniaca.

Sulfametilano. Diretta una corrente d'ammoniaca secca nel solfato di metileno puro, non tarda a riscaldarsi molto, e si converte bentosto in una massa cristallina molle, che consiste probabilmente in un misto di solfato non intaccato e di materia, alla quale si dà il nome di sulfametilano.

Ad ottenerla basta trattare il solfato di metileno con l'ammoniaca liquida. Agitando i due corpi si ha un'azione vivissima e tutto il solfato sparisce. Instituendosi l'esperienza sopra otto o dieci grammi di solfato, lo sviluppo di calorico è sì grande e l'azione sì rapida, che vedesi slanciarsi in massa fuori del vaso, come per una specie di esplosione.

Il liquido interamente commiscibile all'acqua, che rimane dopo la reazione, sendo evaporato nel vuoto secco, somministra una cristallizzazione di sulfametilano di singolare bellezza. Sgraziatamente questo corpo è deliquescente, il che rende la conservazione dei cristalli difficile. Ma si riproducono a beneplacito e sempre d'un gran volume esponendo i liquidi al vuoto secco per alcune ore.

Il sulfametilano si rappresenta esattamente con un atomo di solfato neutro ed anidro d'ammoniaca, unito ad un atimo di solfato neutro ed anidro di metileno; od anche con un atomo di solfato di metileno idratato unito ad un atomo di sulfamido.

Ossametilano. Diretta una corrente di gas ammoniaco secco su l'ossalato di metileno, si riscalda un poco, ma la reazione non si determina che insino a tanto si mantenga l'ossalato in fusione. In questo ultimo caso, lo si

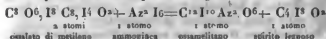
vede bentosto concentrarsi, quantunque mantenga costante la sua temperatura, e rappigliarsi finalmente in una massa bianca e cristallina. Ripreso coll' alcool bollente questo corpo cristallizza col raffreddamento o colla evaporazione in cubi a faccie perlate che ricordano all'aspetto la sostanza estratta da Chevreul dal brodo di carne bovina.

L'analisi dà pel suo composto la formola $C^{12} I^{10}$, $Az^2 O^6$

A comprendere la formola dell' ossametilano, bisogna ammettere si produca dello spirito legnoso, durante l'azione del gas ammoniaco su l' ossalato di metileno, appunto come dell'alcool, quando si fa operare questo gas sull'etere ossalico propriamente detto.

Ciò posto si avrà l'equazione seguente:

$$C^8 O^6, I^8 C^8, I^4 O^2 + Az^2 I^6 = C^{12} I^{10} Az^2, O^6 + C^4 I^8 O^2$$

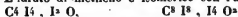
2 atomi ossalato di metileno	1 atomo ammoniaca	1 atomo ossametilano	1 atomo spirito legnoso

Quanto alla costituzione razionale dell' ossametilano; nulla ne resta da aggiungere a quanto sappiamo circa l' ossametano, di cui parleremo nel capitolo seguente.

L'ossametilano è solubile nell'alcool bollente.

Uretilano. Si trasse solo certezza che il cloro carbonato di metileno si comporta come l' etere ossiclorocarbonico, quando lo si pone in contatto con l'ammoniaca. Si sviluppa molto calorico, la materia sparisce, si forma molto sale ammoniaco e un prodotto deliquescente cristallizzabile in aghi che non è altra cosa che l'uretilano.

3161. Non termineremo questo capitolo senza somministrare alcuni dati degni d'attenzione.

L'idrato di metileno è isomerico con l'alcool.

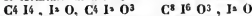
$C^4 I^4$, $I^2 O$, $C^8 I^8$, $I^4 O^2$

Il bicarbonato di metileno con l'acido citrico o malico.

$C^4 I^4$, $I^2 O$, $C^4 O^4$ $C^8 I^4 O^4$, $I^2 O$

L'ossalato di metileno con l'acido succinico cristallizzato.

$C^4 I^4$, $I^2 O$, $C^4 O^3$ $C^8 I^4 O^3$, $I^2 O$

Il formiato di metileno con l'acido acetico.

$C^4 I^4$, $I^2 O$, $C^4 I^2 O^3$ $C^8 I^6 O^3$, $I^2 O$

L'acetato di metileno con l'etere formico.

$C^4 I^4$, $I^2 O$, $C^8 I^6 O^3$ $C^8 I^8$, $I^2 O$, $C^4 I^2 O^3$

Il citrato di metileno col zuccaro anidro.

$C^4 I^4$, $I^2 O$, $C^8 I^4 O^4$ $C^{12} I^{10} O^5$

Oltre questi casi d' isomeria possono presentarsene molti altri che facilmente si calcolerebbero. Se ne citarono qui apposta di quelli che si riferivano a corpi ben conosciuti, eccetto il bicarbonato di metileno. Quanto

a tali corpi, si è voluta fissar l'attenzione dei chimici sulla possibilità di trovar questo curioso composto, che godrebbe probabilmente di tutte le proprietà dello zuccaro di canna o dello zuccaro d'uva, comechè ben differente da queste materie per la sua composizione, ed anche per la natura dei prodotti di sua fermentazione.

Difatto mentre i zuccari danno fermentando dell'alcool e dell'acido carbonico, il bicarbonato di metileno produrrebbe dell'acido carbonico, e dello spirito legnoso.

Sarebbe intempestivo il voler prevedere qual sarà la parte utile delle diverse combinazioni descritte, ma ci possiamo accertare che lo spirito legnoso prenderà subito posto fra le materie commerciali. È probabile, difatto, che per sè stesso o per le combinazioni che produce, questo corpo offra ben tosto qualche utile applicazione.

CAPITOLO VIII.

IDROGENO BICARBONATO E SUE DIVERSE COMBINAZIONI.

Nell'ordine storico, l'esame dei composti che stiamo per descrivere, avrebbe dovuto precedere quello dei derivati dallo spirito legnoso. Ma la composizione più semplice del metileno gli assegna il primo posto nella serie dei carburi d'idrogeno.

L'idrogeno bicarbonato fu già studiato (487) d'un modo abbastanza completo, perchè nulla vi sia ad aggiungere. Le combinazioni di tal corpo faranno segnatamente l'argomento di questo capitolo. Si dividono in parecchie serie. Nelle une sostiene press' a poco la parte d'un corpo semplice, nella maggior parte delle altre, sostiene quella d'una base energica: finalmente, studieremo, dopo questo capitolo, dei composti che derivano dall'idrogeno carbonato o dalle sue combinazioni, e nei quali però non si trova più questo radicale. È chiaro che quest'ultimi corpi qui non figurano se non in virtù d'un classamento artificiale, e che bisognerebbe riportarli negli altri gruppi quando la chimica organica sarà più avanzata.

Idrogeno bicarbonato.

3162. Indicheremo questo corpo che abbiamo descritto (487) sotto il nome di idrogeno carbonato, con quello di idrogeno bicarbonato, più generalmente adottato ad evitare ogni confusione. Siccome ora ne resta a considerare l'idrogeno bicarbonato nelle sue combinazioni, prenderemo

per atomo il suo equivalente che ne rappresenta quattro volumi. Contiene adunque:

8 at. carbonio	306, 08	85, 9
8 at. idrogeno	50, 00	14, 1
1 at. idrog. bicarbonato	356, 08	500, 0

Nel già citato articolo (487), ove si tratta delle proprietà dell'idrogeno bicarbonato, si è preso per atomo la quantità corrispondente ad un solo volume, ma prendendo quattro volumi, come si è fatto qui, semplificheremo di molto la formola.

Descriveremo ora le combinazioni binarie dell'idrogeno carbonato, i suoi idrati e i composti che ne derivano, insomma i suoi diversi sali.

Liquore degli olandesi.

Colin e Robiquet. *Ann. di chim. e di fis.*, t. I., p. 337.

Morin. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLIII., p. 225.

Dumas. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLVIII., p. 185 e t. LVI., p. 145.

Liebig. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLIX., p. 182.

Vohler. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXXVIII., p. 294 e t. XL., p. 97.

3163. È un cloruro d'idrogeno bicarbonato, cui si son dati, mal a proposito nomi, che non hanno un perchè, come quelli d'etere perclorato, ecc. Questo corpo non segue per nulla le leggi della formazione degli eteri comuni, e collocandolo in questa serie di corpi si dà una importanza esagerata ad insignificanti rapporti di fisiche proprietà.

Il liquore degli olandesi si ottiene facendo arrivare in una boccia di quindici o venti litri, del gas oliofacente che si fa passare in un sistema di bocce di Woulf.

Il primo contiene della potassa liquida che ritiene l'acido solforoso: il secondo dell'alcool che discioglie il vapore d'etere: il terzo dell'acqua che riceve a sua volta il vapor alcoolico.

Quando la boccia ha da qualche tempo ricevuto del gas oliofacente, vi si fa arrivare del cloro gasoso umido.

Bentosto la temperatura si innalza nella boccia, e si vede scorrere su le sue pareti il liquore degli olandesi accompagnato d'acido idroclorico liquido, e d'un poco d'olio proveniente dall'azione del cloro sul vapore d'alcool o d'etere contenuto ancora nel gas oliofacente.

Il liquore degli olandesi si produce lentissimamente, quando i gas sono secchi. La presenza dell' umidità ne favorisce di molto la formazione.

Se vuol prepararsi una quantità un po' considerevole di questo liquore, bisogna operare sulla quantità d'idrogeno bicarbonato che può ottenersi col mezzo d'un chilogrammo d'alcool almeno. Si lava il liquor ottenuto con dell'acqua, poi con dell' acqua alcalina e lo si decanta. In tale stato è un po' sporco d'olio derivante dall' azione del cloro sul vapor d'alcool o di etere che accompagna l'idrogeno bicarbonato. Per isbarazzarnelo lo si distilla a bagnomaria con del cloruro di calcio secco. Lo si distilla una seconda volta col suo peso circa di acido solforico concentrato, e finalmente una terza volta con della barite anidra.

Si può ottenere questo liquore con un altro processo. Se si fa giungere il gas oliofacente nel percloruro d'antimonio, il gas rimane assorbito; si sviluppa molto calorico, il cloruro imbrunisce, perde la proprietà di spander fumi e prende l'odore del liquore degli olandesi. Durante il raffreddamento lascia deporre cristalli trasparenti di protocloruro d'antimonio. Distillato passa un liquido che si separa in due strati il superior dei quali consiste in liquore degli olandesi, e l'inferiore in una dissoluzione di protocloruro d'antimonio nello stesso liquore. Trattando il tutto coll'acido idroclorico concentrato e lavando il residuo oleoso con dell' acqua si ottiene il liquore degli olandesi allo stato di purezza. Rimane nella storta del protocloruro d'antimonio solido colorato in nero con del carbone.

Il liquore degli olandesi preparato coll' uno o coll' altro di siffatti procedimenti, gode di diverse proprietà. È incoloro, d'un sapor dolciastro, aromatico, d'un odor etereo particolare. La sua densità è di 1, 24, quella del suo vapore di 3, 4484. Entra in ebollizione agli 85 gradi. Alla temperatura di 9, 3 il suo vapore fa equilibrio a una colonna di mercurio di m. 0, 0626. È infiammabile ed arde con una fiamma verde, sviluppando molto acido idroclorico. Distilla senza la menoma alterazione. Le dissoluzioni alcaline non lo decompongono. Se si fa passare il suo vapore attraverso un tubo riscaldato a rosso, si decompone e somministra del gas acido idro-

clorico e dell'idrogeno proto-carbonato: si depone del carbone sulla parete interna del tubo. È composto di

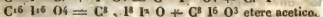
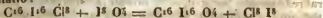
8 at. carbonio	306, 08	oppure	24, 3
8 at. idrogeno	50, 00	»	4, 1
4 at. cloro	885, 28	»	71, 6
	1241, 36		100, 0

Il liquore degli olandesi è una combinazione stabilissima. L'acido solforico concentrato non l'altera: si può anche distillarlo su quest'acido, come abbiam già veduto. La potassa è nello stesso caso della barite anidra.

Il potassio a freddo, opera debolmente su di esso nei primi istanti, ma poco a poco la reazione si sviluppa e il liquore finisce coll'attaccarsi. Un leggiero calore favorisce di molto questa decomposizione, che dà origine a del cloruro di potassio non che a dell'idrogeno bicarbonato che si sviluppa.

Il signor Pfaff ha veduto che il liquore degli olandesi, esposto al sole sotto acqua, vi si converte in etere acetico ed acido idroclorico. La reazione è semplicissima, difatto:

$$C^{16}\,I^{16}\,Cl^{8} + I^{8}\,O^{4} = C^{16}\,I^{16}\,O^{4} + Cl^{8}\,I^{8}$$

$$C^{16}\,I^{16}\,O^{4} = C^{8}\,,\,I^{8}\,I^{2}\,O + C^{8}\,I^{6}\,O^{3}\ \text{etere acetico.}$$

Questa reazione merita essere esaminata di nuovo, e può condurre ad esperienze proprie a rischiarare la natura del liquore degli olandesi.

Bromuro d'idrogeno bicarbonato.

BALARD, *Ann. di chim.*, t. XXXII., p. 376.

3164. Fatto cadere del bromio a gocciole in una boccià contenente del gas idrogeno bicarbonato, questo si converte tosto in una materia d'aspetto oleoso, che non è altro che una combinazione di due corpi. Lo si purifica come il liquore degli olandesi.

Questo composto è liquido, incoloro, volatile, d'un odor etereo e soave. Un calor rosso lo decompone in acido idrobromico e carbone. Arde al contatto d'un corpo infocato producendo un fumo denso e straccarico d'acido idrobromico.

Il signor Balard pensa che questa combinazione si produca pure distillando l'acqua madre delle saline ingiallita dal cloro. Se così è, e l'opinione di Balard mette in rispetto, sarebbe cosa curiosissima il fissar colle analisi la natura esatta di tal corpo preparato con questi due processi. Sta all'autore della scoperta del bromio

il farci conoscere la sostanza organica contenuta nell'acqua di mare e si pronta a cedere dell'idrogeno bicarbonato al bromio.

Ioduro d'idrogeno bicarbonato.

Faraday. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XVI., p. 88.

3165. Esponendo all'azion diretta dei raggi solari dell'iodio in una boccia piena di gaz oliofacente, Faraday ottenne cristalli di un nuovo composto che poco a poco ha preso origine, senza che siasi formato acido idriodico. Purificato colla potassa che ne separa l'eccesso di iodio, offre le seguenti proprietà.

È incoloro, cristallino, friabile, d'un sapore dolciastro, odor gradevole, e non è conduttore d'elettrico.

Quando si riscalda entra in fusione e si volatilizza quindi. Il suo vapore si condensa in cristalli prismatici. Una temperatura elevata lo decompone e ne separa l'iodio. Nella fiamma d'una lampada arde somministrando dell'iodio e dell'acido idriodico.

È solubile nell'alcool e nell'etere ma non lo è nell'acqua, negli acidi. Fra i 150 e 200° è decomposto dall'acido solforico concentrato.

Sarebbe di altissimo interesse sommettere questo corpo ad una analisi esatta.

Alcool, o bi-idrato di idrogeno bicarbonato.

Lowitz. *Ann. di chim.*, t. X., p. 216.

Richter. *Crell annal.*, t. II., p. 211.

Sommering. *Giorn. di farm.*, t. XII., p. 222.

Graham. *Giorn. di farm.*, t. XV., p. 105.

Huton. *Bibliot. univers.*, t. LIII, p. 3.

Fabroni. *Ann. di chim.*, t. XXX., p. 222.

Van Marum. *Ann. di chim.*, t. XXX., p. 322.

Chaptal. *Ann. di chim.*, t. XXXV., p. 3. t. XXXVI., p. 113 e t. XXXVII., p. 3.

Th. de Saussure. *Ann. di chim.*, t. XLII., p. 225 e t. LXXXIX., p. 273.

Gay-Lussac. *Ann. di chim.* t. LXXXVI., p. 175 e t. XCV., p. 311. *Ann. di chim. e di fis.*, t. II., p. 130.

Dubuc. *Ann. di chim.*, t. LXXXVI., p. 314.

Brande. *Ann. di chim. e di fis.*, t. VII., p. 76.

Pajot Descharmes. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXIX. p. 328.

Dumas e Boullay. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXXVI. p. 294.

Rudberg. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLVIII., p. 33.

3166. L' alkohol o alkofol, di cui s'è fatto pel alcohol ed alcool, è un prodotto di che vuolsi attribuir la scoperta ad Arnoldo di Villeneuve chimico celebre che viveva a Montpellier nel 1300. Forse aveasi qualche nozione dell'esistenza di questo corpo prima di lui, perchè da lungo tempo sapeasi far uso di apparecchi distillatorii necessari alla sua preparazione.

Oltre al nome d'alcool, si diedero ai liquori che racchiudono questi prodotti diverse denominazioni conosciute, come spirito di vino, spirito ardente, acqua ardente, acquavite ec.

L'alcool è un prodotto che costantemente si forma durante la fermentazione dei liquori zuccherati. Lo si estrae dai liquori spiritosi di diversa natura che ne risultano per via d'una distillazione e di rettificazioni opportune che si praticano ben in grande sui vini del Mezzogiorno e sui liquori preparati col pomo di terra o diversi cereali nel Settentrione.

Ne basterà dir qui che l'alcool può estrarsi dall'acquavite o meglio ancora dallo spirito di vino di commercio con diversi procedimenti.

Il più semplice consiste nello scaldare a rosso della calce spenta per privarla d' acqua ed introdurla calda in un lambicco o in una storta ove la si lascia esattamente raffreddare. Si versa su questa calce un peso eguale al suo di spirito di vino di commercio e si abbandona il misto al riposo per ventiquattr'ore. In capo a questo tempo si distilla a bagnomaria con molta lentezza. Il prodotto ottenuto consiste in alcool puro. Pure le ultime porzioni raccolte contengono bene spesso un po' d'acqua e devono essere poste in disparte. Se lo spirito di vino adoperato fosse troppo debole, una sola distillazione sarebbe insufficiente a liberarlo da tutta la sua acqua. Si replicherebbe allora due volte la stessa operazione.

Se la densità dell'alcool non cangia con nuove distillazioni su la calce, si può considerarlo come puro.

Alla calce può sostituirsi del carbonato di potassa di fresco arrossato, od anche dell'acetato di potassa fuso. Ma siccome questi due ultimi reattivi non offrono alcun vantaggio particolare, ci atteniamo al primo volendo aver ricorso alla distillazione.

Il carbonato di potassa può essere adoperato in altro modo conosciuto da Raimondo Lulle. Posto dell' alcool idratato in contatto con del carbonato di potassa secco, questo s'impadronisce dell'acqua e vi si discioglie mentre l'alcool disidratato surnuota.

Si esperimentarono altri corpi più o meno propri a fissare l'acqua, come il gesso secco, l'argilla calcinata, il carbonato e il solfato di soda, e fummo ben tosto convinti che se tutti questi corpi valgono a condur l'alcool a molto grado di concentrazione, sono insufficienti a separarne l'acqua in modo assoluto. I corpi più avidi d'acqua sono i soli che condur possano a questo ultimo risultamento. Ma fra essi parecchi se ne contano dei quali diverse circostanze obbligarono ad abbandonare l'uso. Gli acidi solforico, fosforico ed arsenico, a cagion d'esempio, distruggono l'alcool e lo convertono in etere. La potassa e la soda caustica l'alterano manifestamente, soprattutto quando il misto è a contatto dell'aria. Il cloruro di calcio si discioglie nell'alcool, quasi tanto facilmente quanto nell'acqua: dal che deriva non abbandonare questo corpo, sottoposto alla distillazione, l'alcool se non ad una temperatura superiore al suo punto d'ebollizione ed alla quale perde già esso stesso una traccia d'acqua.

Poco rimane dunque a sperare da questi diversi agenti se non forse dall'ultimo che bene spesso adoperasi invece di calce viva.

Nelle diverse distillazioni di cui si tratta, si è creduto notare che l'alcool era modificato, nell'intima sua natura, da alcune sostanze adoperate a disseccarlo. È però a credersi falsa una tale osservazione, e che il cangiamento notato nel suo sapore o nelle altre fisiche qualità, derivi sola dall'essere divenuto avidissimo d'acqua, per ciò che la perdette interamente.

Si è creduto di più, nè lo notiamo se non avuto riguardo al gran numero di chimici che per siffatto modo in diversi tempi avvisarono, che il prodotto ottenuto alla distillazione racchiudesse sempre una porzione della sostanza fissa adoperata per separarne l'acqua. L'alcool rettificato sulla calce ritiene, dicesi, tracce di calce che bastano a comunicarsi la propeietà di rinverdire il sciroppo di viole e così altri agenti di concentrazione, il che è generalmente vero; ma invece di attribuirlo ad una vera volatillizzazione di questo corpo, bisogna unicamente ammettere essere proiezioni di materie solide che han luogo durante la distillazione e difficili ad evitarsi anche quando si opera in un lambicco.

3167. Furono proposti altri metodi per rettificare lo spirito di vino, ma non devono considerarsi come pratici. Sono interessantissimi però, e danno molti schiarimenti sulle proprietà dell'alcool.

Posto nel vuoto dello spirito di vino accanto ad un vaso pieno di calce viva, lo spirito perdeva della sua acqua, poco a poco, e si convertiva in alcool assoluto.

È facile dar ragione di questo risultamento, chè la calce non avendo alcuna affinità col vapore alcoolico non ne spoglia lo spazio, e questo una volta saturato non può ammetterne di più. L'acqua invece trovasi assorbita dalla calce a misura che si evapora e passa per tal modo tutta intera allo stato di idrato di calce; il qual processo però è assai lungo e dispendioso: una porzione dell'alcool distilla e scorre sulle pareti. Non bisogna dunque farne uso se trattasi di procurarsi dell'alcool assoluto. È chiaro non potersi adoperare del cloruro di calcio invece di calce, perchè ad un certo termine assorbirebbe l'alcool e l'acqua con quasi eguale facilità, sì che l'operazione si fermerebbe da sè stessa prima che l'alcool fosse anidro.

Pajot Descharmes, al quale devesi la prima idea di questo processo adoperava del cloruro di calcio e si contentava di rinchiudere sotto una campana due vasi contenenti l'uno il cloruro e l'altro lo spirito che trattavasi di concentrare. La rettificazione così fatta è più lenta e meno completa, cagiona una più gran perdita d'alcool. La sostituzione della calce al cloruro di calcio e l'uso del vuoto sono dovuti al sig. Graham.

V'ha un processo singolarissimo per concentrar l'acquavite od anche lo spirito di vino, e consiste nel collocar questo liquido in una vescica o in generale in una membrana animale. Poco a poco l'acqua traversa la membrana e si evapora sin che l'alcool si concentra. Vedesi che la membrana avendo maggior affinità per l'acqua che per l'alcool, prende questa, e la cede all' aria di mano in mano, sì che ne spoglia l' alcool. Ma questo processo è lento: dà dell' alcool che tien sempre qualche materia grassa in dissoluzione ed esige in conseguenza una nuova distillazione. Sommering che ha fatto conoscere questo metodo, consiglia di investir la vescica al di dentro d' uno strato o due di gelatina.

I contrabbandieri di liquori, lo fanno spesso entrare in Parigi in vesciche piene un terzo circa che si nascondono sotto gli abiti e che adattate al ventre, al dosso o al petto, vi si informano. Hanno osservato da lungo tempo che dopo aver dimorato in questi apparecchi, lo spirito ha perduto in volume e guadagnato in intensità; il che si spiega col metodo di concentrazione di cui abbiamo parlato.

3168. L'alcool puro è un liquido incoloro, fluidissimo, più mobile dell'acqua, d'un odor debole, ma gradevole, d'un sapor acre ed ardente, che considerabilmente diminuisce quando si è diluito d'acqua. Questo sapor caustico deriva in parte dal toglier l'acqua alle parti vive e molli con le quali è posto a contatto, e di cui determina la coagulazione, quando sono di natura alluminosa. Per tal modo la sua iniezione nelle vene determina una subita morte producendo coagulazioni nel sangue. Per tal modo la sua azione sui tessuti può estendersi sino al punto di spegner la vita in queste parti, e però la morte è sovente la conseguenza della sua introduzione nello stomaco. Queste azioni velenose cessano quando è diluito; preso in piccolissima quantità eccita le forze, mentre a più forte dose le distrugge, al contrario, e produce l'ebbrezza.

Brodie ed Orfila hanno sottoposto l'alcool ad esperienze esatte che fecero conoscere il suo modo di operare sulla economia animale. Iniettato nelle vene uccide meccanicamente coagulando il sangue. Iniettato nel tessuto cellulare è assorbito e determina ben tosto la morte. Il sangue trovasi ancora coagulato tutto attorno alla sede della operazione. Finalmente se lo si introduce nello stomaco determina ancora la morte ed offre allora una tripla complicazione di fenomeni dovuti all'azione su la membrana interna dello stomaco che si infiamma vivamente, all'azione sul sangue che si coagula, e finalmente alla azione sul cervello. Quest' ultima comincia sempre con un eccitamento dell'organo e termina, come è noto, con uno stato di coma o di insensibilità.

Il peso specifico dell' alcool alla temperatura di 15° è di 0, 7947, quello dell'acqua sendo preso per l'unità: a 17° è eguale a 0, 79235, a 20° — 0, 791, a 78° 41 — 0, 73869. Queste densità si riferiscono a quella dell'acqua presa per unità al suo massimo di densità. Stando o Despretz il calorico specifico dell'alcool è di 0. 52.

Non si è ottenuto l'alcool sotto forma solida, anche raffreddandolo sino a 59° al disotto di zero. Hutten però assicura essere giunto a solidificare dell'alcool di 0, 802 esponendolo ad un freddo di -79°. L'alcool s'era diviso in tre strati, l'inferiore era più forte ed Hutten lo considerava come alcool puro. Conteneva prismi a quattro facce rettangolari terminati da piramidi a due o quattro facce. Questo strato di liquido spandeva all'aria dei fumi ed un forte odore di alcool. I due strati superiori che si potevano separare dal precedente erano gialli. Questi tre

strati si univano sgelandosi, riproducendo un solo strato d'alcool ordinario. Hutten non avendo fatto conoscere il processo col quale ottenuto avea un sì gran freddo, non ha potuto ripetere queste esperienze. I suoi risultamenti sembravano tanto più difficili ad ammettersi, che non ha mai risposto ai dubbi proposti sur essi.

Gay-Lussac ha determinato la contrazione che prova l'alcool partendo dal suo punto d'ebollizione; i risultamenti delle sue osservazioni si trovano riuniti nella tavola seguente in cui il volume dell'alcool al suo punto d'ebollizione, è supposto eguale a 1, 000.

Temperatura in centigradi	Volume dell' alcool.
78°, 4	1000, 0
73, 4	994, 4
68, 4	988, 6
63, 4	982, 5
58, 4	975, 7
53, 4	970, 9
48, 4	965, 3
43, 4	960, 0
38, 4	954, 4
33, 4	948, 9
28, 4	943, 6
23, 4	938, 6
18, 4	934, 0
13, 4	929, 3
8, 4	924, 5
3, 4	919, 9

A detta di Gay-Lussac l'alcool bolle sotto la pressione di m. 0, 76 alla temperatura di 78°, 41. Un volume d'alcool bollente dà 488, 3 volumi di vapore, il volume di questo sendo valutato alla temperatura di 100°. La densità del vapore d'alcool è di 1, 6133 stando a Gay-Lussac, o di 1, 6011 calcolato sulla sua composizione. Secondo Despretz il calor latente del vapore d'alcool stà a quello dell'acqua come 331, 9 a 531.

3169. Ad alta temperatura l'alcool decomponesi in prodotti gasosi, che devono tendere a ridursi a volumi eguali d'idrogeno, d'idrogeno semicarbonato e d'ossido di carbonio. Il sig. de Saussure, che studiò questa decomposizione, fe' passare attraverso un tubo di porcellana, riscaldato a rosso del vapor d'alcool. L'operazione fu sì lentamente eseguita che durò quattordici ore. Depose su la parete interna del tubo di porcellana tracce di car-

bone. I prodotti gasosi furono condotti attraverso un lungo tubo di vetro circondato di ghiaccio, ove si depositò poca parte d'un corpo volatile cristallizzato in pagliuzze, ed era senza dubbio naftalina, accompagnata da un altro prodotto fluido ed oleoso di color brunastro, d'un odore empireumatico, analogo in pari tempo a quello del bengioino. Il misto di gas d'una densità di 0, 586 ove l'acido carbonico entrava tutt'al più per 0, 005 assorbiva 1, 22 del suo volume di gas ossigeno, dando origine a 0, 81.5 di gas acido carbonico. E però questo gas come l'idrogeno bicarbonato, fra l'acido carbonico che forma e l'ossigeno che consuma, presenta il rapporto di 3 : 2, il che indica ne' suoi elementi i rapporti opportuni per formar dell'acqua e dell'idrogeno bicarbonato,

Fatta passare una scintilla elettrica per traverso ad un misto d'ossigeno e di vapor d'alcool, questo s'infiamma ed arde con esplosione. Il vapor d'alcool esige tre volte il suo volume d'ossigeno, dà due volte il suo volume di acido carbonico, e tre volte il suo volume di vapor acqueo. Quando s'infiamma l'alcool al contatto dell'aria, tutta la superficie del liquido prende fuoco o l'alcool arde con una fiamma allungata e pallida. Se tengansi oggetti voluminosi e freddi nella fiamma dell'alcool puro, questa vi deposita una piccola quantita di fuliggine. L'alcool debole arde più difficilmente: la sua fiamma è azzurra, meno brillante, e non deposita fuliggine.

Se si fa ardere l'alcool col mezzo d'un lucignolo intorno al quale sia collocato un filo di platino torto in spira e spegnasi subitamente la fiamma, il fil di platino rimane incandescente fin che resta dell'alcool. La combustione del vapor d'alcool continua, ma è incompleta ed oltre l'acido carbonico e l'acqua si forma dell'acido acetico impuro che fu chiamato acido lampico che comunica al vapore che si esala dal filo di platino un odor forte e nauseante.

Il nero di platino posto a contatto con una piccola quantità d'alcool, lo riscalda sino alla incandescenza e dà così fuoco all'alcool che si converte in acqua ed in acido carbonico. Quando si bagni di più la polvere di platino, o la si metta in rapporto con l'aria carica di vapore d'alcool, la combustione s'opera ad una temperatura più bassa: l'ossigeno è ancora assorbito e si forma con la ossidazione dell'alcool, del nero acido acetico concentrato nei vapori che di mano in mano si volatilizzano. Questo interessante fenomeno fu scoverto da E. Davy: dopo di lui lo studiò più accuratamente Doebereiner.

Questo chimico assicuratosi che l'acido neutro non era il solo prodotto della combustione dell'alcool sotto l'influenza del nero di platino, ha riconosciuto in tale reazione il prodotto d'un corpo etereo particolare che descriveremo poi sotto il nome d'*acetal.*

Liebig ha notato che quando vengono posti a contatto insieme con la potassa i prodotti della lenta combustione dell'alcool col nero di platino, si forma un deposito giallo di sconosciuta natura.

Lo stesso chimico ne assicura inoltre che certe varietà di platino diviso, quello, per esempio che si ottiene precipitando il cloruro di platino col zinco decompone l'alcool coll'assorbimento dell' ossigeno, senza produrre nè acido acetico nè acido carbonico. Si forma un prodotto gasoso, nuovo senza dubbio, e che non fu studiato.

Ommettendo anche tutte le circostanze di cui abbiamo parlato, è indubitato che l'alcool sotto l'influenza dell'aria e del nero di platino dà origine a dell'acqua e a dell'acido acetico che si formano in virtù della formola seguente

$$C^8 H^{12} O^2 + O^4 = C^8 H^8 O^4 + H^4 O^2$$

di cui abbiamo già discorso altrove le principali conseguenze.

Invece del nero di platino si può adoperare del platino meno diviso, ma bisogna allora innalzar la temperatura verso i 60 od i 100°.

Sostituendo dell'ossigeno puro all'aria comune, il nero di platino determina sempre una viva ignizione. Se si umetta per esempio del nero di platino con dell'alcool e si immerge la polvere umida in una boccia di gas ossigeno, si produce immediatamente una combustione viva, la polvere si arrossa, e manda scintille; l'alcool prende fuoco e l'azione cessa ben tosto, in mancanza di materia alcoolica.

3170. Decomponendo l'alcool col fuoco, Saussure stabiliva la composizione di questo corpo. Gay-Lussac, colla densità del suo vapore, ne avea determinato il peso atomistico. Un'analisi diretta di questo liquido fatta per via dell'ossido di rame, dal sig. Boullay e da me, e le nostre ricerche su gli eteri confermarono questi primi risultamenti.

L'alcool è dunque formato di

8 at. carbonio	306, 08	52, 67
12 at. idrogeno	75, 00	12, 90
2 at. ossigeno	200, 00	34, 43
1 at. alcool	581, 08	100, 00

o in altri termini di

4 vol. idrogeno bicarbonato	356, 08	61, 27
4 vol. acqua	225, 00	38, 93
4 vol. alcool	581, 08	100, 00

3171. A temperature basse, l'alcool non prova alterazione rapida al contatto dell'aria, se non che assorbe una certa quantità d'acqua e s'indebolisce quando l'aria è umida. Assorbe in pari tempo un po' d'aria che può essere facilmente espulsa con la ebollizione. L'alcool assorbe più ossigeno dell'acqua: a detta di Saussure, prende 0, 16 del suo volume, mentre l'acqua non ne assorbe che 0, 065.

Una temperatura di 100 o 120° cangia di molto l'azione dell'acqua sull'alcool. Vedesi riprodotta allora quella lenta combustione di cui più sopra abbiam fatto parola, e che dà origine alla formazione dell'acido acetico. Quest'acido può ancora formarsi alla consueta temperatura, ma allora il fenomeno è eccessivamente lento.

3172. L'alcool ha molta affinità per l'acqua, e mescolato con questo liquido, si sviluppa un po' di calorico. Se al contrario lo si mescola con della neve o del ghiaccio pesto, v'ha produzione di freddo. Quando lo si mescola a cagion d'esempio con dell'alcool anidro a 0°, con della neve pure a 0°, la temperatura può abbassarsi sino a - 37°, se la quantità della neve adoperata eccede un po' quella che l'alcool può fondere. Mescolato dell'alcool con dell'acqua, si produce una contrazione che poco a poco s'aumenta, sino a che il misto trovasi composto di 100 p. d'alcool e di 116, 23 d'acqua. Stando a Rudberg, 100 volumi di questo liquido a 15° contengono 53, 739 volumi d'alcool anidro, e 49, 836 d'acqua, che si sono contratti di 3, 775 volumi, cioè di 103, 775 a 100. Il suo peso specifico è di 0, 972 a 15o. Partendo da questo punto, la contrazione prodotta da nuove aggiunte d'acqua diventa sempre più debole, e finisce anche col cangiarsi in una dilatazione apparente. Thillaye ha riconosciuto da lungo tempo diffatto che mescolando dell'alcool dilutissimo d'acqua la cui densità sia per esempio di 0, 954 a 15° con un volume eguale di acqua, il suo peso specifico s'innalza a 0, 9768. Se il volume dello spirito di vino e dell'alcool non cangiassero, la densità del misto sarebbe di 0, 9772. È pur certo che l'alcool e l'acqua si contraggono quando si mescolano e in ogni specie di proporzione. Ma se si prende

dell'alcool contenente dell' acqua, in modo che il misto sia fortemente contratto, si comprende che aggiungendo una certa dose d'acqua, la contrazion primitiva si indebolisce e può anche simulare una dilatazione.

Tutti questi risultamenti diventeranno più chiari studiando la tabella seguente calcolata da Rudberg, e basata sulle esperienze di Gay-Lussac pei liquidi che contengono più di 30 per 100, e su quelle di Tralles pei seguenti:

Quantità d'alcool in volumi contenuta in 100 parti.	Contrazione in centesimi del volume del liquido.	Quantità d'alcool in volumi contenuta in 100 parti.	Contrazione in centesimi del volume del liquido.
100	0	50	3, 745
95	1, 18	45	3, 64
90	1, 94	40	3, 44
85	2, 47	35	3, 14
80	2, 87	30	2, 72
75	3, 19	25	2, 24
70	3, 44	20	1, 72
65	3, 615	15	1, 20
60	3, 73	10	0, 72
55	3, 77	5	0, 31

Questa tabella dà il massimo di contrazione a 55 d'alcool assoluto per 100 di misto, ma Rudberg l'ha fissato con le proprie esperienze a 54 di alcool per 100. E però si ha.

	In volumi	In peso	Contenente ossigeno	
Alcool	54, 00	41, 91	44, 78	1
Acqua	49, 77	49, 77	44, 25	3
	103, 77	92, 68		

Cioè l'alcool e l'acqua costituiscono un idrato $C^8 I^{12} O^2 + I^{12} O^6$, determinato da ciò appunto che la sua produzione corrisponde al massimo di contrazione fra questi due corpi.

Quanto al valore assoluto della contrazione varia con la temperatura.

Calcolando le esperienze di Tralles, si trovano i seguenti risultamenti.

a + 4°	3, 97
a + 14°	3, 77
a + 17, 5	3, 60
a + 37, 5	3, 31

da cui si vede che diminuisce con la temperatura, risul-

tamento facile a prevedersi: perchè s'accorda con l'indebolimento dell'attrazione che lo spostamento delle molecole deve produrre.

Unito l'alcool con dell'acqua, la sua volatilità come pure la dilatazione che prova con l'azione del calore diminuiscono. Ma distillando dell'alcool acquoso la porzione passata è più ricca in alcool di quella che rimane nel vaso distillatorio e la temperatura alla quale il liquido bolle s'innalza a poco a poco.

3173. L'alcool discioglie alcuni millesimi di solfo. La dissoluzione saturata alla temperatura della ebollizione lascia col raffeddamento deporre piccoli cristalli di solfo granulosi, brillanti e quasi incolori. La qual dissoluzione possede un odor epattico, particolare e spiacevole. L'acqua ne precipita lo solfo. Ad ottenere una dissoluzione più ricca in solfo il signor Lauraguais eseguiva tale operazione in modo che i due corpi s'incontrassero allo stato di vapore. Per ciò si fa bollire il solfo in un vaso distillatorio munito d'un cappello al quale sospendesi una boccia con dell'alcool. Si condensa una dissoluzione gialla rossastra contenente del gas idrogeno solforato formato a spese dell'alcool, e che gode della proprietà di precipitare le soluzioni metalliche. Il sig. Lauraguais con un processo, imperfetto è vero, calcola ad un centesimo la quantità di solfo disciolta dall'alcool in tal circostanza.

L'alcool discioglie pure il fosforo: questo esige per la sua dissoluzione 320 parti d'alcool freddo e 240 d'alcool bollente. L'eccesso di fosforo si deposita col raffreddamento. Saturata una tale dissoluzione, posta a contatto con l'aria, sembra luminosa nella oscurità, segnatamente mescolata coll'acqua. Collocata una boccia a metà piena di siffatta dissoluzione in un vaso contenente dell'acqua a 80°, i vapori alcoolici carichi di fosforo che si sviluppano dalla boccia prima che il liquido entri in ebollizione, producono nella oscurità una fiamma debole, alta parecchi pollici, ma che non dà calore.

Il cloro viene assorbito dall'alcool che è decomposto. Si forma dell'acido idroclorico in abbondanza e diversi prodotti che studieremo poi. Questi prodotti sono etere acetico, un olio cloreato, che dico olio cloralcoolico, finalmente due corpi ben distinti che ricevettero il nome di clorale e di cloroformio.

3174. Il bromio esercita, senza dubbio, un'azione perfettamente somigliante a quella del cloro. Si conosce almeno il bromale e il bromoformio.

Ad ottenere il bromale, Lowig fa colare del bromio nell'alcool assoluto. Una reazione viva si manifesta e cagiona uno sviluppo di calorico considerevole accompagnato da una formazione abbondante di acido idrobromico. Alla boccia ove si fa il misto si uniscono tre boccie di Woulf: la prima vuota, la seconda con dell'acqua e la terza con una soluzione alcalina. La reazione non è completa se non dopo che si sono adoperati circa 15 o 20 parti di bromo per una parte d'alcool. Nella boccia vuota si trova del bromale, dell'etere idrobromico ed una materia cristallina che si considera come bromuro di carbonio.

Nella boccia ove s'è operato il misto, rimane del bromale, misto d'olio bromalcoolico.

Si riuniscono i prodotti di due boccie e si agitano con dell'acido solforico che separa il bromale. Si vedrà del resto un trattamento di questo genere più circonstanziatamente descritto a proposito del clorale.

Il bromale è liquido, incoloro, viscido al tatto, macchia la carta, ma la macchia sparisce all'aria. Si volatilizza senza alterazione. Si discioglie nell'acqua. La dissoluzione abbandonata alla evaporazione, somministra grossi cristalli di bromale idratato. Questo è fusibilissimo e si liquefa anche al calor della mano. Il bromale anidro attrae l'umidità dell'aria e dà origine a cristalli simili di bromale idratato. L'acido solforico concentrato toglie l'acqua al bromale idratato e riproduce del bromale anidro. Il bromale anidro discioglie del bromio senz'alterarsi. Discioglie pure del solfo e del fosforo. Gli alcali anidri non l'alterano. Ma gli alcali idratati gli tolgono del bromio e lo convertono in bromoformio. Si produce in pari tempo un po' di formiato alcalino.

La composizione del bromale anidro è rappresentata probabilmente da $C^8 I^2 O^2 Br^6$ e quella del bromale idratato da $C^8 I^2 O^2 Br^6, I^4 O^2$. Meglio si comprenderanno le particolarità della storia di questo corpo e la teorica delle sue reazioni, studiando primamente il capitolo ove tratteremo del cloruro e del cloroformio. La più perfetta analogia sembra esistere tra queste sostanze.

Non è conosciuto l'*iodal*, ma si troverà altrove la storia dell'iodoformio.

L'iodio è solubilissimo nell'alcool che si colora in bruno. Una dissoluzione saturata a caldo lascia durante il raffreddamento deporre piccoli cristalli brillanti d'iodio. Questa dissoluzione è turbata dall'acqua che ne precipita

l'iodio in bruno. Si decompone gradatamente, soprattutto sotto l'influenza del calorico: si forma dell'acido idroiodico ed alla fine il liquore spande un odor etereo. Sarebbe di qualche interesse il sommettere l'alcool all'azione dell'iodio ad una temperatura di 100°, p. e. ed accuratamente studiare i prodotti che si formano in pari tempo dell'acido idriodico.

3175. Il potassio e il soldio decompongono l'alcool lentamente, ma se si fa intervenire il calorico, si sviluppa una gran quantità di gas idrogeno carbonato.

3176. L'azione degli acidi su l'alcool e sì notevole che dovremo occuparcene in modo circostanziatissimo nei capitoli seguenti. Questo liquido discioglie quasi tutti gli acidi energici e può dar origine ad altre sorta di prodotti reagendo sovr'essi.

Ora perde la metà della sua acqua e si converte in etere. Gli acidi solforico, fosforico, arsenico e fluoborico operano di tal maniera. Ora l'acido s'impadronisce dell'idrogeno carbonato e forma sali neutri di questa base, e tale è il caso degli acidi idroclorico, idriodico, idrobromico, acetico, ossalico, benzoico e della maggior parte degli acidi.

Ora l'acido si unisce ancora all'idrogeno bicarbonato, ma in modo da costituir sali acidi, che neutralizzati da basi minerali formano sali doppii particolari. Sono sali acidi d'idrogeno carbonato che vengono indicati sotto i nomi d'acidi sulfovinico, fosfovinico, ossalovinico. Gli acidi solforico, fosforico ed ossalico sono difatto i soli che siensi per tal modo combinati all' idrogeno bicarbonato.

Ora finalmente l'acido opera sull' alcool come sur un combustibile cedendogli dell'ossigeno. Tale è il caso degli acidi clorico, bromico, cromico, ec.

L'acido solforico anidro si discioglie nell'alcool puro e dà immediatamente origine ad un bisolfato d' idrogeno carbonato, che sarà descritto altrove, sotto il nome d'acido etionico. Si forma in pari tempo dell'acido solforico idratato.

L'acido solforico concentrato sviluppa molto calorico, misto con l'alcool. Si forma ancora un bisolfato d' idrogeno carbonato, ma questo costituisce l'acido sulfovinico. In pari tempo una parte dell' acido solforico s' idrata di più.

Se l'acido solforico contenesse tropp'acqua non opererebbe su l'alcool con la semplice miscela. Ma riscaldando il liquore, la reazione sarebbe determinata e si otterrebbe ancora dell'acido sulfovinico.

Riscaldando due parti d'acido solforico concentrato e una parte d'alcool si ottiene il prodotto conosciuto sotto il nome di etere, cioè dell'alcool privo d'una metà della sua acqua.

Riscaldando tre parti d'acido solforico ed una parte d'alcool, si ottiene ancora dell'etere, ma si forma allora molta materia conosciuta sotto il nome d'olio di vino pesante.

Finalmente riscaldando tre e mezza o quattro parti d'acido solforico ed una parte d'alcool, si sviluppa essenzialmente dello idrogeno bicarbonato. Si forma ancora dell'etere e dell'olio di vino pesante, ma molto meno che nei casi precedenti. Non si è studiata l'azione dell'acido fosforico anidro su l'alcool.

L'acido fosforico idratato si discioglie benissimo in questo liquido e dà immediatamente origine, e meglio ancora coll'aiuto di un lene calore, a dell'acido fosforinico. Riscaldando di più si svilupperebbe dell'etere.

L'acido arsenico dà pure dell'etere con dell'alcool, ma non si è avverata la produzione d'un acido arsenico vinico.

L'acido fluoborico è nello stesso caso.

L'alcool e l'acido nitrico reagiscono con molta violenza l'uno sull'altro. Quando si mescola l'alcool col suo peso d'acido nitrico fumante, il misto si riscalda fortissimamente, e se vi si aggiunge un po' d'acido fosforico concentrato, può anche infiammarsi. Se si adopera dell'acido nitrico meno forte, e si espone misto ad un lene calore, non tarda ad entrare in ebollizione. Se si continua il fuoco, la reazione diventa sì viva che può accadere esplosione. Si sviluppano dal gas acido carbonico, del deutossido d'azoto e dell'etere nitroso, si produce nel liquido dell'acido acetico, dell'acido ossalidrico e dell'acido ossalico. Quest'ultimo può anche ottenersi allo stato di cristallizzazione, comechè in piccola quantità.

L'alcool, convenientemente diluito, può essere misto con gli acidi clorico e bromio senza subire decomposizione. Non così l'alcool anidro; l'acido bromico lo trasforma in etere acetico, e v'ha del bromio posto in libertà. L'acido clorico concentrato lo trasforma in acido acetico concentrato senza che si formi acido carbonico. Questa esperienza è pericolosa a tentarsi, chè il misto fa sovente esplosione. Misto dell'acido clorico con una piccola quantità d'alcool questo s'infiamma ed arde a spese dell'ossigeno dell'acido. Se l'alcool è diluito d'una maggior quantità d'acqua l'acido clorico lo converte in etere acetico.

3177. L'alcool e gli acidi danno origine col loro semplice misto ad un'altra serie di fenomeni, riconosciuti da Chevreul e sui quali Pelouse ha raccolte interessantissime osservazioni.

L'alcool, l'etere, l'etere acetico e senza dubbio molti liquidi analoghi mascherano più o meno compiutamente le proprietà degli acidi più potenti.

Così l'acido solforico concentrato misto d'alcool puro non opera sur alcun carbonato neutro; opera al contrario sull' acetato di potassa e ne sviluppa abbondanti vapori d'acido acetico misto d'etere acetico.

L'acido idroclorico disciolto nell'alcool non opera sul carbonato di potassa: decompone la creta, il marmo e il carbonato di stronziana, di magnesia e di soda.

L'acido nitrico misto d'alcool non decompone il carbonato di potassa; opera vivamente sul carbonato di calce e di stronziana, lentamente su quelli di magnesia, di barite e di soda.

L'acido acetico, l'acido tartarico e l'acido paratartrico disciolto nell'alcool non decompone alcun carbonato.

L'acido citrico decompone quello di potassa e quello di magnesia e non opera su quelli di barite, di stronziana e di calce.

L'acido ossalico opera su quelli di stronziana, di calce e di magnesia; non decompone quelli di potassa e di calce.

Siffatte esperienze mostrano che un liquore alcoolico può sembrar neutro cimentato colle carte e certi reattivi, benchè sia fortemente acido.

Una piccola quantità di acqua non basterebbe nemmeno a far apparire la reazione acida, perchè avendo una dissoluzione alcoolica d'acido acetico ed una dissoluzione acquea saturata di carbonato di potassa, quest' ultimo sale sviluppasi senza alterarsi.

Non può di questi diversi fatti darsi alcuna soddisfacente spiegazione. Ben comprendesi come l'alcool che non è conduttore d'elettrico formi cogli acidi dei misti cattivi conduttori, ma se questa causa regolasse solo i fenomeni, non dovrebbe giammai avervi azione, il che è contrario alla esperienza. Bisogna dunque ricorrere alle solubilità variate delle materie adoperate o prodotte, e vedere in questi fenomeni una nuova applicazione delle leggi di Berthollet.

3178. L'alcool discioglie gli idrati di potassa e di soda. Nei primi istanti vi si disciolgono senza alte-

rarsi; ma in capo ad alcune ore, una reazione si opera, il liquore si colora in giallo, poi si carica vie più sempre e diventa bruno. Il cangiamento subito dall'alcool in questa circostanza non fu studiato. È certo che l'aria vi ha molta parte, ma non saprebbe dirsi se l'alcool e l'alcali, difesi dall'aria, non si altererebbero. Si sono anche pochissimo esaminati i prodotti derivanti dall'azione che accade al contatto dell'aria. Sembra che si formi una resina e dell'acido acetico. Il liquore non lascia depositare del carbonato di potassa, e quando lo si evapora, v'è un grado di concentrazione in cui la sostanza bruna è distrutta e forma alla superficie del liquido una crosta di carbone sotto cui si trova l'idrato di potassa fuso e incoloro. In questo stato contiene la proporzione d'acqua che costituisce la sua acqua di cristallizzazione e col raffreddamento si fissa. Durante la distruzione della sostanza bruna, si forma un po' d'acido carbonico che s'unisce coll'alcali.

Il litinio, la stronziana e la calce stessa allo stato d'idrati non si disciolgono nell'alcool che in piccola quantità. Par tuttavia che l'alcool possa formare con queste basi vere combinazioni insolubili. Pure diventa alcalino, ma la reazione è solo sensibile dopo la evaporazione della maggior parte dell'alcool. L'ammoniaca è assorbita dall'alcool in gran quantità.

L'alcool discioglie i sulfuri terrei ed alcalini. I gradi di solfurazione più alti vi si disciolgono meglio.

3179. Fra i clorури, bromuri o ioduri solubili nell'acqua ve ne sono di egualmente solubili nell'alcool. Si trae vantaggio da questa proprietà nell'analisi per separare alcuni composti di tal genere, per es. il cloruro di cromio, che l'alcool discioglie, dal cloruro di piombo che questo liquido non discioglie. In generale le combinazioni di cui si tratta sono meno solubili nell'alcool che nell'acqua.

Si trae ancora vantaggio da questa proprietà dissolvente quando si tratta di produr fiamme colorate. Con una soluzione alcoolica di cloruro di rame si ottengono fiamme verdi; il cloruro di stronzio dà una fiamma purpurea: lo stesso cloruro di sodio snatura la fiamma d'alcool e gli dà una tinta livida.

Non solo l'alcool discioglie questi composti binarii, ma ancora si combina con essi e sostiene la stessa parte dell'acque di cristallizzazione.

Credo debbasi la prima osservazione di tal natura ad Hellot, che ha notato una vera combinazione cristallizzabile tra l'alcool e'l protocloruro d'antimonio. Questi composti non sono ancora nè bene studiati nè ben definiti, ma certo meritano l'attenzione degli osservatori. Si daranno qui alcuni esempii di tal genere di combinazioni sulla scorta delle osservazioni di Graham.

Il cloruro di calcio secco si combina all'alcool con sviluppo di calorico e si discioglie in questo liquido. La temperatura s'innalza talvolta fino alla ebollizione. La soluzione è densa, vischiosa, trasparente: bolle ad 86.° Quando è saturata e la si lascia raffreddare somministra cristalli lamellosi rettangolari, che esposti all'aria attraggono rapidamente l'umidità. Un tal composto racchiude presso a poco il 62 per 0/0 d'alcool.

Il cloruro di zinco secco s'unisce egualmente all'alcool e forma una soluzione che concentrata e raffreddata diviene vischiosa come cottissimo sciroppo. Comincia ben tosto a depor cristalli irregolari che contengono 15 per 0/0 d'alcool.

Il cloruro di manganese si discioglie egualmente nell'alcool con calore, e 'l liquor concentrato abbandona cristalli che contengono 52 p. 0/0 di alcool.

Graham ha ottenuto pure delle combinazioni dell'alcool coi cloruri di magnesio e di ferro. È evidente che un gran numero di cloruri anidri godrebbero della stessa proprietà.

Sarebbe di qualche utilità lo studiare sotto questo punto di vista le dissoluzioni alcooliche dei solfuri e dei cianuri alcalini. Potrebbero risultarne composti capaci di somministrare interessanti reazioni.

3180. L'alcool s'unisce egualmente ai sali: discioglie più o meno facilmente un gran numero fra essi e forma con alcuni combinazioni cristalline, nelle quali sostiene la parte d'acqua di cristallizzazione. Ad ottenere somiglianti combinazioni, bisogna che l'alcool ed i sali adoperati siano perfettamente anidri. Graham ha studiato alcune combinazioni di tal natura.

Il nitrato di magnesia a cagion d'esempio, si discioglie nell'alcool e in sì grand'abbondanza che non abbisognano se non quattro parti d'alcool freddo e due d'alcool bollente, per discioglierne una di nitrato di magnesia. Col raffreddamento le dissoluzioni calde lasciano deporre cristalli perlati, fusibili, contenenti il 73, p. 0/0 d'alcool.

Il nitrato di calce secco si discioglie pure facilissimamente nell'alcool; ma il liquore non cristallizza che coll'aiuto d'un freddo un po' vivo. Il composto rassomiglia al precedente e contiene 41 p. 0/0 d'alcool.

3181. Dopo l'acqua, l'alcool è il dissolvente più adoperato. Gli usi economici dell'alcool sono numerosissimi. Diluito, serve per lo più di bevanda. Lo si adopera come dissolvente nella preparazione dei colori, entra nella composizione dei liquori. Fa parte del vino, della birra, del cedro, di tutti i liquori fermentati. In medicina lo si adopera per disciogliere i principii attivi di un gran numero di prodotti, il che dà origine ai medicamenti conosciuti sotto il nome di *tinture*.

Non si trova mai in commercio dell'alcool assoluto, ma sibbene di quello contenente un po' d'acqua, che porta il nome di spirito, e dell'alcool più debole che quello riceve d'acquavite.

L'acquavite possiede un valore che non è sempre proporzionale alla quantità d'alcool assoluto che contiene, ma che dipende in gran parte dal suo aroma o dal suo proprio sapore. Gli spiriti invece sono sempre calcolati secondo la quantità d'alcool contenuta. Le transazioni commerciali e le imposte sugli spiriti esigono si abbia un mezzo pronto e sicuro per determinare il contenuto d'alcool d'un liquido alcoolico qualunque.

Questo problema presenterebbe qualche difficoltà se si trattasse d'un liquido complesso, contenente ad un tempo dell'alcool, dell'acqua e qualche sostanza salina o zuccherata in dissoluzione. Bisognerebbe allora adoperar metodi che esporremo altrove, quando si tratterà dell'assaggio dei vini con l'alcool.

Ma quando si tratta di un liquido solamente formato d'alcool ed acqua, basta prendere la sua densità e la sua temperatura, perchè furono instituite tavole che soddisfanno immediatamente alla ricerca.

Bastavano un tempo processi imperfetti. Non è un secolo, prescriveasi si mettesse della polvere di archibuso in un cucchiaio, la si inaffiasse d'acquavite e s'infiammasse. Se la polvere prendeva fuoco l'acquavite era tenuta di buona qualità; nel caso contrario rifiutavasi. È chiaro che la parte spiritosa, arsa una volta lascia un residuo acquoso, e conseguentemente che la polvere poteva ardere o starsene intatta nella stessa acquavita, secondo che molto o poca se ne metteva nel cucchiaio. Questa prova fu dunque abbandonata.

Agitando vivamente l'acquavite in una boccia, si forma alla superficie dal liquido una serie di globetti e dicesi allora che l'acquavite fa la bolla. Questo carattere appartiene all'acquavite, *prova d' Olanda*, che segna 19° all'areometro di Cartier, e contiene circa la metà del suo volume di alcool assoluto. Questa varietà d'acquavite è divenuta un tipo al quale si riferiscono tutti gli alcool commerciali.

Così dicesi spirito *tre-quinti*, quello di cui tre volumi aggiunti a due volumi d'acqua compongono cinque volumi d'acquavite a 19.°

Spirito *tre-sesti*, quello di cui tre misure, aggiunte a tre misure d'acqua, ne fanno sei d'acquavite a 19. Questo spirito è l'alcool ordinario di commercio che segna 33° all'areometro di Cartier.

Spirito *tre-settimi*, quello di cui tre misure e quattro d'acqua ne formano sette d'acquavite a 19.°

Questi termini consacrati dall'uso hanno bisogno di essere conosciuti in Francia; l'areometro legale con cui si determina adesso il tenore in alcool degli spiriti o delle acquavite è l'alcoometro di Gay-Lussac, che esprime immediatamente i centesimi di volume d'alcool assoluto, contenuti nel liquore. L'esperienza dev'esser fatta a 15.° Se la temperatura è più alta o più bassa, tavole di correzione accuratamente calcolate danno immediatamente il titolo reale del liquore. Questo stromento, come pure le norme e le tavole per valersene trovansi in Parigi dal sig. Collardeau.

Marozeau l'ha sottoposto ad alcune sperienze colle quali potè dare le densità corrispondenti ai suoi diversi gradi. Offriremo questa tavola che ne servirà di termine di confronto.

I gradi dell'alcoometro esprimono centesimi di volume d'alcool assoluto nel liquido, alla temperatura di 15 centigradi.

Gradi dell'alcool.	Densità.	Gradi dell'alcool.	Densità.	Gradi dell'alcool.	Densità.
0	1, 000	34	0, 962	67	0, 899
1	0, 999	35	0, 960	68	0, 896
2	0, 997	36	0, 959	69	0, 893
3	0, 996	37	0, 957	70	0, 891
4	0, 994	38	0, 956	71	0, 888
5	0, 993	39	0, 954	72	0, 886
6	0, 992	40	0, 953	73	0, 884
7	0, 990	41	0, 951	74	0, 881
8	0, 989	42	0, 949	75	0, 879
9	0, 988	43	0, 948	76	0, 876
10	0, 987	44	0, 946	77	0, 874
11	0, 986	45	0, 945	78	0, 871
12	0, 984	46	0, 943	79	0, 868
13	0, 983	47	0, 941	80	0, 865
14	0, 982	48	0, 940	81	0, 863
15	0, 981	49	0, 938	82	0, 860
16	0, 980	50	0, 936	83	0, 857
17	0, 979	51	0, 934	84	0, 854
18	0, 978	52	0, 932	85	0, 851
19	0, 977	53	0, 930	86	0, 858
20	0, 976	54	0, 928	87	0, 845
21	0, 975	55	0, 926	88	0, 842
22	0, 974	56	0, 924	89	0, 838
23	0, 973	57	0, 922	90	0, 835
24	0, 972	58	0, 920	91	0, 832
25	0, 971	59	0, 918	92	0, 829
26	0, 970	60	0, 915	93	0, 826
27	0, 969	61	0, 913	94	0, 822
28	0, 968	62	0, 911	95	0, 818
29	0, 967	63	0, 909	96	0, 814
30	0, 966	64	0, 906	97	0, 810
31	0, 965	65	0, 904	98	0, 805
32	0, 964	66	0, 902	99	0, 800
33	0, 963			100	0, 795

Si può a rigore prescindere dalle tavole pubblicate da Gay-Lussac facendo uso della formola seguente data da Francoeur, e che in generale permette di correggere le variazioni dovute alla temperatura:

$$\text{Forza} = c + 0,4t$$

dove c è il grado dell'alcoometro, e t la temperatura al disopra o al disotto di 15°.

Così l'alcoometro essendo a 70° e la temperatura a 25°, si avrebbe

$$\text{Forza} = 70 - (0,4 \cdot 10) = 66$$

Se l'alcoometro fosse a 70°, e la temperatura a 5° si avrebbe

$$\text{Forza} = 70 + (0,4 \cdot 10) = 74$$

3182. Oltre l'alcoometro di Gay-Lussac si adopera in commercio un pesaliquori conosciuto sotto il nome d'areometro di Cartier. L'uso generale di questo stromento ha reso la sua scala familiare non solo ai commercianti, ma anche ai chimici che da lungo tempo l'adoperano per calcolare il titolo degli alcool deboli.

Marozeau ha pure formata una tavola di corrispondenza tra le densità e i gradi dell'areometro di Cartier, il che rende questo stromento presso a poco paragonabile all'alcoometro. Ho detto press'a poco, perchè non è raro trovar degli areometri di Cartier, che sieno inesatti d'un grado o quasi d'un grado, e quasi tutti invece di segnar zero nell'acqua distillata, segnano realmente mezzo grado o tre quarti di grado.

Le esperienze sono istituite a 12°, 5 centigradi.

Gradi di Cartier.	Densità.	Gradi di Cartier.	Densità.	Gradi di Cartier.	Densità.
10	1, 000	21	0, 922	33	0, 851
11	0, 992	22	0, 916	34	0, 845
12	0, 985	23	0, 909	35	0, 840
13	0, 977	24	0, 903	36	0, 835
14	0, 970	25	0, 897	37	0, 830
15	0, 963	26	0, 891	38	0, 825
16	0, 956	27	0, 885	39	0, 819
17	0, 949	28	0, 879	40	0, 814
18	0, 942	29	0, 872	41	0, 809
19	0, 935	30	0, 867	42	0, 804
20	0, 929	31	0, 862	43	0, 799
		32	0, 856	44	0, 794

3183. Le esperienze di Gay-Lussac furono instituite con

moltissima diligenza, ma non pubblicò che i risultamenti relativi all'uso del suo alcoometro centesimale, senza dare le densità da cui è partito per costruirlo.

Siccome accade che si abbia ricorso al peso per determinare la ricchezza di un alcool, si può desiderare qualche cosa di più preciso della tavola di Marozeau, già citata. Di fatto in quella si osservò l'alcoometro per dedurne la densità, la qual cosa non può condurre a gran precisione.

Tralles di Berlino, pubblicò nel 1811 una serie di tavole instituite su le esperienze di Gilpin, di cui tratteremo altrove. La densità d'un misto alcoolico, sendo data, determinano rigorosamente il suo tenore in volumi d' alcool assoluto. Queste tavole saranno consultate con vantaggio, ogni qualvolta sarà trovata la densità d' un misto alcoolico per conoscerne la ricchezza.

TAVOLA I.

Alcool in cent. di vol.	Densità del liquido a + 15° 5 c.	Differenza tra le den.	Alcool in cent. di vol.	Densità del liquido a + 15° 5 c.	Differenza tra le den.	Alcool in cent. di vol.	Densità del liquido a + 15° 5 c.	Differenza tra le den.	Alcool in cent. di vol.	Densità del liquore a + 15° 5 c.	Differenza tra le den.
0	0,9991		27	0,9679	10	54	0,9254	21	78	0,8685	27
1	9976	15	28	9668	11	55	9234	20	79	8658	27
2	9967	15	29	9657	11	56	9213	21	80	8631	27
3	9947	14	30	9646	11	57	9192	21	81	8603	28
4	9933	14	31	9634	12	58	9170	22	82	8575	28
5	9919	14	32	9622	12	59	9148	22	83	8547	28
6	9906	13	33	9609	13	60	9126	22	84	8518	29
7	9893	13	34	9596	13	61	9104	22	85	8488	30
8	9881	12	35	9583	13	62	9082	22	86	8458	30
9	9869	12	36	9570	13	63	9059	23	87	8428	30
10	9857	12	37	9556	14	64	9036	23	88	8397	31
11	9845	12	38	9541	15	65	9013	23	89	8365	32
12	9834	11	39	8526	15	66	8989	24	90	8332	33
13	9823	11	40	9510	16	67	8965	24	91	8299	33
14	9812	11	41	9494	16	68	8941	24	92	8265	34
15	9802	10	42	9478	16	69	8917	24	93	8230	35
16	9791	11	43	9461	17	70	8892	25	94	8194	36
17	9781	10	44	9444	17	71	8867	25	95	8157	37
18	9771	10	45	9427	17	72	8842	25	96	8118	39
19	9761	10	46	9409	18	73	8817	25	97	8077	41
20	9751	10	47	9391	18	74	8791	26	89	8034	43
21	9741	10	48	9373	18	75	8765	26	99	7988	46
22	9731	10	49	9354	19	76	8739	26	100	7939	49
23	9720	11	50	9335	19	77	8712	27			
24	9710	10	51	9315	20						
25	9700	10	52	9295	20						
26	9689	11	53	9275	20						

3184. La tavola precedente, sendo stata calcolata per la temperatura di 15°, 5 centig. diventa necessario correggere i risultamenti ottenuti ad altre temperature, prima di loro applicare le ricchezze che esprime. Il che si ottiene di leggieri per mezzo della tavola seguente, che dà i numeri da aggiungersi alla densità o da sottrarsi, per ottenere la densità corrispondente a 15°, 5.

In questa tavola le densità sono corrette dalla dilatazione del vetro: sono densità assolute.

Tavola II.

Alcool in centesimi del volume.	Densità a 15°, 55 centigradi.	Numeri che, aggiunti alla densità, fanno conoscere il peso specifico del liquido alla temperatura indicata nella colonna.					
		+ 12,78	+ 10	+ 7,22	+ 4,44	+ 1,67	— 1,11
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	9919	4	7	9	10	10	9
10	9857	5	9	12	14	15	15
15	9801	6	12	17	21	23	25
20	9751	8	16	23	29	35	39
25	9700	10	21	31	39	48	56
30	9646	13	26	39	51	62	70
35	9583	16	31	46	61	75	89
40	9510	18	35	52	70	87	103
45	9427	19	39	57	76	94	112
50	9335	20	40	60	80	99	118
55	9234	21	42	63	84	104	124
60	9126	22	43	65	86	107	127
65	9013	22	45	67	88	109	130
70	8892	22	45	68	90	112	133
75	8765	23	46	68	91	113	135
80	8631	23	47	70	92	115	137
83	8488	23	47	76	93	116	139
90	8332	24	48	71	94	117	140

APPENDICE ALLA TAVOLA II.

Alcool in centesimi del volume.	Densità a 15, 55 centigradi.	Numeri che sottratti dalla densità danno quella del liquido al grado del termometro indicato nella colonna.							
		18,33 c.	21,11 c.	23,89 c.	26,67 c.	29,44 c.	32,22 c.	35 c.	37,78 c.
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9857	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9802	7	15	25	34	44	55	67	79
20	9751	9	19	30	41	53	66	79	93
25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9335	21	42	63	84	106	128	150	178
55	8234	22	43	65	87	109	132	155	173
60	9126	22	44	67	90	113	136	159	183
65	9013	22	45	68	92	115	138	162	187
70	8892	23	46	69	93	117	141	165	190
75	8765	23	46	70	94	119	143	167	192
80	8631	23	47	71	96	120	144	169	194
85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. La tavola seguente dà le densità apparenti, quali immediatamento si ottengono pesando l'alcool in un vase di vetro, senza correggerne la dilatazione. È più comoda della precedente e semplifica i calcoli.

Tavola III.

Alcool per cent.	Temperatura.					
	+ 1,11 centig.	+ 1,67 centig.	+ 4,44 centig.	+ 7,22 centig.	+ 10. centig.	+ 12,78 centig.
0	9994	9997	9997	6968	9997	9994
5	924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	8868	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9713	9807
20	9786	9782	9777	9772	9768	9759
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527
45	9535	9518	9500	9428	9464	9445
50	9449	9431	9413	9393	9364	9354
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787
80	8764	8734	8721	8699	8676	8653
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355

Alcool per cent.	TEMPERATURA.					
	+ 15,56 centig.	+ 18,33 centig.	+ 21,11 centig.	+ 23,89 centig.	+ 26,67 centig.	+ 29,44 centig.
0	9991	9987	9981	9976	9970	9963
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9510	9493	9474	9456	9438	4919
45	9427	9408	9388	9369	9550	9329
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8765	8743	8720	8697	9073	3649
80	8631	8609	8585	8562	8538	8514
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8332	8309	8285	8262	8238	8214

3186. Finalmente nella tavola seguente si dà la quantità d'alcool assoluta a 15°, 5 c., che contiene un liquore alcoolico, di cui si determina la densità ad una temperatura qualunque, il che le riduce tutte ad una sola unità.

L'alcool è calcolato in centesimi del volume che avrebbe il liquore, se fosse ridotto a 15°, 5.

TAVOLA IV.

Alcool per cent.	TEMPERATURA.					
	+ 1,11 centig.	+ 1,67 centig.	+ 4.44 centig.	+ 7.22 centig.	+ 10 centig.	+ 12,78 centig.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9753	9746	9738	9729	9720	9709
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659
35	9671	9658	9644	9629	9614	9599
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363

APPENDICE ALLA TAVOLA IV.

Alcool per cent.	TEMPERATURA.					
	+ 15,56 centig.	+ 18,33 centig.	+ 21,11 centig.	+ 23,89 centig.	+ 26,67 centig.	+ 29.44 centig.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9662
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9971	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9096	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Facendo uso di queste diverse Tavole non si deve perder di vista che l' alcool è calcolato al volume. Per mezzo della sua densità possono trovarsi i pesi corrispondenti.

Vi sono tavole formate da Gilpin che danno l' alcool in peso, ma si assunse come modello l'alcool d'una densità o, 825 e non l'alcool assoluto. Bisognerebbe dunque, volendo servirsene, instituire un piccolo calcolo per riconoscere la quantità d'alcool assoluto rappresentato dal modello.

Etere.

Duhamel e Grosse. *Memorie dell' Accademia delle scienze*, anno 1734, p. 41.

Hellot. *Mem. dell'Accademia delle scienze*, anno 1735. p. 237 ed anno 1739. p. 62.

Cadet. *Mem. dell'Accademia delle scienze*, anno 1774, p. 524, anno 1780, p. 274.

Fourcroy e Vauquelin. *Ann. di chim.*, t. XXIII., p. 203, t. XXIX, p. 281.

Laudet. *Ann. di chim.*, t. XXXIV., p. 282.

Dabit. *Ann. di chim.*, t. XXXIV., p. 289.

Bussy. *Giorn. di farm.*, t. X., p. 202.

Th. de Saussure. *Ann. di chim.*, t. LXII., p. 235 e t. LXXXIX., p. 273.

Gay-Lussac. *Ann. di chim.* t. XCV., p. 311. ed *Ann. di chim. e di fis.* t. II., p. 98.

Berthollet. *Mem. dell'Accademia delle scienze*, 1785; ed *Ann di chim. e di fis.*, t. I. p. 426.

Dumas e Boullay. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXXVI. p. 294.

Serullas. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXX., p. 253.

Hennel. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XLIX., p. 190.

Liebig. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LV., p. 113.

Mitscherlich. *Ann. di chim. e di fis.*, t. LVI. p. 343.

3187. Le prime ricette per la preparazione dell'etere furono date nel 1540 da Valerio Cordo, che gli avea affibbiato il nome di *oleum vitrioli dulce*, ma non si può dubitare che questa fallace denominazione non abbia fatto sovente confondere il vero etere, che non è oleoso, con un altro corpo, il solfato d'idrogeno carbonato, che ha tutta l'apparenza d'un olio; sì che il vero etere era ancor sconosciuto. Sol due secoli dopo Frobenio, nome oscuro nel resto, e che tiensi ancora come un pseudonimo lo tornò in luce e sostituì al suo nome quello d'etere.

Tutti conoscono le proprietà fisiche straordinarie dell'etere. Non farà dunque maraviglia che la sua nuova apparizione, accaduta verso l'anno 1720, sia stata accolta con un certo entusiasmo. Il prodotto etereo di Frobenio fu ben tosto imitato da un inglese, Goffredo Haenkwitz, e più tardi in Francia da Grosse. Newton conosceva questo corpo, avea indicato il modo di prepararlo per via dell'alcool e dell'acido solforico, e a malgrado di questo dato molto si stentò in Francia a trovare il processo conveniente ad ottener l'etere. Vi si metteva o troppo acido o troppo poco; non sapevasi separar l'etere dall'alcool in eccesso: finalmente erasi sempre tentato di guastar il misto coll'aggiunto di qualche olio essenziale o di qualche altro acido prendendo per vera l'ingannevole descrizione di Frobenio: *paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis.*

Grosse consigliò nel 1734 a distillare accuratamente una parte d'acido solforico e due parti d'alcool, di rigettare il primo prodotto e di mettere a parte il secondo che contiene l'etere. Dopo aver separato da quello l'etere coll'acqua, distillava quest'ultimo a un lenissimo calore con del carbonato di potassa. Salvo la dosatura, si riconosce facilmente in questo antico processo quello di cui si fa ancora uso.

3188. L'etere puro è incoloro, fluidissimo, d'un odor particolare, forte e penetrante, d'un sapor sulle prime acre, caustico e dolciastro. Non possede alcuna reazione acida o alcalina, non è conduttore d'elettrico e rifrange fortemente la luce.

L'etere è uno de' liquidi più volatili. Bolle, a detta di Gay-Lussac, alla temperatura di 35.° 6 sotto la pressione di 0, 76. Questa volatilità si manifesta quando si versa dell'etere su la mano, perchè si vaporizza rapidamente producendo un freddo che può diventar considerevole, se la evaporazione si fa più rapida ancora. Difatto, circondata la palla d'un termometro di cotone ed agitata vivamente nell'aria dopo averla bagnata d'etere, la temperatura scende molto al disotto di zero.

La sua tensione s'accosta molto a quella dell'acqua, quando si confrontano questi due liquidi ad eguale distanza dal loro punto d'ebollizione. Questo fatto riconosciuto da Dalton, l'avea primamente condotto a stabilire che tutti i liquidi volatili andassero soggetti alla medesima legge, il che però non fu confermato.

Il volume dell'etere prova coll'azion del calorico, variazioni più grandi di quello dell'alcool. Gay-Lussac ha registrato i risultamenti delle sue osservazioni su tale proposito nella tabella seguente, ove il volume dell'etere preso al suo punto d'ebollizione, è supposto eguale a 1000.

35, 66	1000
30, 66	991, 9
25, 66	983, 8
20, 66	975, 8
15, 66	968, 2
10, 66	960, 9
5, 66	953, 6
0, 66	948, 0
— 4, 33	941, 3
— 9, 33	934, 5
— 14, 33	928, 0
— 19, 33	922, 0

Riscaldato l'etere sino a 35.° 6, entra in ebollizione e sparisce interamente senz'alterarsi. Il vapore che si forma è denso; ridotto col calcolo a 0° e 0, 76, la sua densità è eguale a 2, 565. Questa circostanza, l'infiammabilità e la grande volatilità dell'etere, dà facilmente ragione dei gravi accidenti derivati da questo prodotto; di fatto, quando si versa dell'etere, spande abbondanti vapori che la loro densità fa tosto discendere alle parti inferiori del locale. Se non molto lontano fosse una fonte di calorico potrebbero infiammarsi e propagar l'incendio allo stesso etere. In tal caso bisogna essere tanto presenti a sè medesimi da otturar la boccia.

Ma se la boccia è voluminosa, se rompesi, e l'etere s'infiamma, nessun ripiego può difendere dagli accidenti disastrosi che possono sopravvenire. Incendii numerosi, numerose vittime, manifestano il pericolo e la necessità di serie precauzioni. La più semplice e la più naturale consiste nel conservar l'etere in una boccia di piccolo volume, d'un mezzo litro a mo' d'esempio, e nel maneggiarlo lontano dal focolare acceso.

Raffreddandosi l'etere sino al 31.° al disotto di zero, comincia a cristallizzarsi in lamine bianche e lucenti, ed a — 44°, forma una massa solida bianca cristallina. Fourcroy e Vauquelin, che hanno fatto una tale esperienza, confrontano i cristalli con quelli del clorato di potassa o dell'acido benzoico. Il sig. Thenard dal canto suo dice che l'etere non gela ai 50° al disotto di zero, e Bussy non potè solidificarlo, sottoponendolo al freddo prodotto dalla evaporazione dell'acido solforoso, il che corrisponde a 57° al disotto di zero. Bisognerebbe dunque verificar questo fatto con nuove esperienze, perchè a mala pena può darsi ragione dell'errore nel quale caduti sarebbero Fourcroy e Vauquelin.

3189. Fatto passare dell'etere in vapore attraverso d'un tubo di porcellana riscaldato a rosso, si decompone compiutamente, e dà presso a poco i medesimi prodotti dell'alcool. Dalla composizione dell'etere, vedesi che tende a produr due volumi d'ossido di carbonio, quattro d'idrogeno protocarbonato e un volume d'idrogeno bicarbonato. Ma i risultamenti della esperienza sono un po' più complicati. Si ottiene nel tubo una traccia di carbone, e si condensa nel recipiente 2 per 100 d'un olio bruno, in parte vischioso, in parte lamelloso e cristallino. La parte cristallina è solubile nell'alcool, mentre la parte vischiosa si discioglie solo nell'etere. I gas consistono in un misto di

gas idrogeno protocarbonato e bicarbonato, di gas ossido di carbonio e di alcune tracce di gas acido carbonico.

Una tale esperienza molto accuratamente instituita da Saussure, avea dato grandi nozioni sulla natura dell'etere, ma la sua composizione fu del tutto chiarita dalle analisi seguenti.

L'etere s'infiamma facilmente ed arde con una fiamma bianco-fuliginosa senza lasciare residuo. Il suo vapore misto con dieci volte il suo volume di gas ossigeno arde con violenta esplosione; sottoposto all'azione d'una scintilla elettrica, assorbe 6 volumi di gas ossigeno e dà origine a 4 volumi di gas carbonico. Se il gas ossigeno contiene più d'un terzo del suo volume d'etere, la combustione è incompleta. Fatta passare la scintilla elettrica attraverso un misto d'aria e d'etere nelle stesse proporzioni questo non detona più e rimane intatto.

Fatte cadere in una boccia di gas ossigeno alcune goccie d'etere, il vapore che tostamente producesi, anche alla ordinaria temperatura, basta a costituire un misto esplosivo.

Combinando questi risultamenti ottenuti da Saussure con la densità del vapore d'etere, Gay-Lussac avea già stabilita la vera natura di questo corpo. Analisi ulteriori istituite per mezzo dell'ossido di rame l'han confermata. È formato di

8 at. carbonio	306, 06	65, 3
10 at. idrogeno	62, 50	13, 3
1 at. ossigeno	100, 00	21, 4
1 at. etere	468, 58	100, 0

O in altri termini

1 at. idrogeno bicarbonato	256, 08	75, 9
2 at. acqua	112, 20	24, 1
1 at. etere	468, 58	100, 0

Ogni atomo d'etere rappresenta quattro volumi di vapore. La formola razionale di questo corpo $C^8 H^8, H^2 O$, mostra addirittura che contiene molto meno acqua dell'alcool.

3190. Si son fatte poche esperienze esatte relativamente all'azione dell'etere sui diversi agenti chimici. Ricorderemo i principali risultamenti. Esposto al contatto dell'aria e della luce, in bocce aperte di quando in quando, s'altera poco a poco, assorbe dell'ossigeno e si converte gradatamente in acido acetico ed in acqua; il qual cangia-

mento operasi più prontamente, dicesi, quando si fa semplicemente bollir l'etere al contatto dell'aria. La presenza dell'acido acetico non si nota immediatamente, perchè si combina con l'etere non decomposto e dà origine a dell'etere acetico. Ma quando questo cambiamento ha fatto qualche progresso, l'etere offre una reazione acida.

Par dunque difficile conservar l'etere senza che si formi dell'etere acetico o dell'acido acetico. Ma non ne sono ignote all'intutto le condizioni precise dell'alterazioni provate dall'etere alla lenta azione dell'aria. Siccome l'etere acetico è difficile a distinguersi dall'etere solforico medesimo, non è facile constatarne immediatamente la produzione. Bisognerebbe mettere dell'etere secco e dell'etere umido in vasi contenenti del gas ossigeno e studiare i prodotti formati in capo a qualche tempo di contatto.

A tale proposito diremo qualche parola di una sostanza notata da Gay-Lussac, esaminando l'etere puro rimasto per due anni in una boccia che ne era colma, e che di quando in quando erasi aperta. La sua densità erasi innalzata e deponeva svaporando un liquor acido. Durante una tale operazione, il suo punto di ebollizione s'innalzava gradatamente dai 35°, 6 sino ai 55°, 6. Il residuo solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, dotato di un odor misto d'etere solforico e d'etere acetico, possedeva un sapor caustico acre e persistente: conteneva dell'acido acetico.

L'acido solforico concentrato ne separava alcune goccie d'un olio limpido, fluido alla ordinaria temperatura, e d'un sapore molto acre. Quando aggiungevasi a questo residuo un po' d'acido idroclorico, poi dell'acido solforico concentrato, e si raffreddava la massa, se ne separavano fiocchi bianchi che fondevano a 65° come cera.

Tale sostanza poteva essere distillata con dell'acqua e dopo questa operazione cristallizzava in prismi. Il suo odore era etereo e il suo sapore caustico; era facilmente solubile nell' etere.

L'acqua stessa disciogliendone alcune traccie ne prendeva il sapore e l'odore. Gettata sur una lamina metallica calda, s' evaporava, lasciando una traccia carbonosa.

Collocata in fondo d'un piccolo tubo vi si posero poi alcuni frammenti di vetro, quindi della barite, e riscaldata fè esplosione e ruppe il tubo in mille pezzi, il che indicò contener del cloro in gran quantità, perchè si comportava in tal caso come il cloral. La potassa la di-

sciogliea, e riscaldandola, formavasi del cloruro di potassio.

3191. Il cloro gazoso puro distrugge tostamente l'etere, con fiamma rossa, esplosione e deposito di carbone. Basta far cadere alcune gocciole d'etere in una boccia di cloro per vedere apparire questi fenomeni. Quando il cloro è misto d'acido carbonico, può ammettere, per alcuni momenti, il vapor d'etere, e il misto non s'infiamma che al contatto di una candela accesa; si produce una leggiera detonazione accompagnata da un deposito di carbone. Questo deposito è più considerevole se, dopo aver infiammato l'etere vi introduce nel cloro o continua ad ardere.

Il cloro è assorbito dall'etere, che si trasforma in un olio analogo all' olio cloralalcoolico, di cui si tratterà altrove. Ma a torto si confusero questi due prodotti.

A trattar l'etere col cloro, bisogna raffreddarlo, se no ogni bolla di cloro vi produce una infiammazione. Bisogna adunque circondar la boccia di ghiaccio. Ma a misura che l'etere si carica del prodotto della reazione, questo diminuendo d'indensità, si può levare il ghiaccio, ed alla fine si deve anche immergere nell'acqua calda la boccia che racchiude la materia. Si forma una gran quantità d'acido idroclorico ed un prodotto oleoso che sta al disotto nell'eccesso d'etere.

Si agita la materia con dell'acqua, poi la si fa bollire, sino a che si determini il suo punto d'ebollizione. Finalmente la si distilla.

Secondo Liebig bolle a 139°, la sua densità è eguale a 1,611. È oleosa, aromatica, insolubile nell'acqua e nelle dissoluzioni alcaline che non l'intaccano. Resiste a freddo all'azione dell'acido solforico concentrato, il che la distingue dall'olio proveniente dall'azione del cloro su l'alcool.

Mista con una soluzione alcoolica di potassa, somministra una gran quantità di cloruro di potassio. Aggiugnendo dell'acqna, si precipita una sostanza oleosa, aromatica, che par distinta: tutto ciò invita a nuovi studii.

L' etere discioglie benissimo il bromio. Toglie anche questo corpo all'acqua, prendendo un color rosso giallastro. Al primo istante, il bromio si discioglie senza alterare l'etere, ma una dissoluzione di bromio nell'etere abbandonata per qualche giorno a sè stessa, perde del suo colore. Contiene allora dell'acido idrobromico e una combinazione eterea di bromio.

L'iodio si discioglie pure nell'etere. Nella dissoluzione, che è bruna, forma poco a poco dell'acido idriodico e probabilmente qualch' altra sostanza non conosciuta.

Il solfo si discioglie in piccola quantità, ma molto facilmente nell'etere anche a freddo. La dissoluzione è incolora: all'odore e al sapore ricorda l'idrogeno solforato. Contiene circa 0,013 di solfo, e può unirsi con una piccola quantità d'acqua senza che questo corpo si depositi. All'aria una tale dissoluzione si acidifica. Coll'evaporazione lascia il solfo sotto forma d'aghi.

L'etere discioglie un po' più di fosforo, circa 2,66 per 100 del suo peso. La dissoluzione è incolora, e luminosa nella oscurità. Si acidifica all'aria e abbandona del fosforo, quando si mescola coll'acqua o coll'alcool. Se, dopo aver distillata la metà dell'etere, si lascia raffreddare il residuo, il fosforo si depone in cristalli. Esposta alla luce solare si turba e lascia depor fiocchi rossi. Quando v'ha fosforo in eccesso anch'esso diventa rosso.

3192. L'etere si discioglie in una certa quantità di acqua. Nove parti di questa ne disciolgono una d'etere. La dissoluzione perde il suo etere a caldo. Reciprocamente l'etere scioglie pure dell'acqua in piccola quantita, sicchè l'etere, già agitato con l'acqua, ne contiene. Si riesce a sbarazzarnelo agitandolo con del cloruro di calcio.

L'etere non si combina con una piccola quantità di acido solforico; ma uniti questi due liquidi a parti eguali, la combinazione s'opera e il misto diventa nero. Dà, distillato, olio dolce di vino, gas oleofaciente, acido acetico, acido solforico ed acqua, lasciando per residuo un corpo sulle prime resinoso poi carbonoso.

L'etere e l'acido nitrico si decompongono a caldo, dando origine ad acido carbonico, acido acetico ed acido ossalico.

L'etere si mescola, in tutte le proporzioni, con l'alcool al quale comunica il suo sapore e il suo odore; la presenza dell'alcool si manifesta in ciò che la densità del liquido è più grande e il punto d'ebollizione più alto. Si adopera in medicina, sotto il nome di liquore d'Hoffmann, un misto di due parti d'alcool e d'una di etere.

Gli alcali non esercitano che una debole azione su l'etere; ma, se si opera sotto l'influenza dell'aria, determinano, soprattutto coll'aiuto d'un leggero calore, una formazione d'acido acetico che s'unisce all'alcali. Quando si tratta l'etere in vaso chiuso coll'idrato di potassa o di calce, prende un odor disaggradevole e discioglie una piccola quantità d'alcali.

Il gas ammoniaco è assorbito in abbondanza dall'etere.

Il potassio e il sodio s'ossidano lentamente nell'etere, sviluppando del gas idrogeno, o piuttosto un gas non convenientemente studiato.

Il cloruro d'oro si discioglie perfettamente nell'etere che lo toglie anche alla sua dissoluzione acquea. Questa proprietà è adoperata nell' analisi, per separare il cloruro d'oro da alcuni altri cloruri che l' etere non toglie all'acqua. Nell'anno 1785, Hellot ne trasse partito a separar l'oro dallo zinco. Il cloruro di ferro, il sublimato corrosivo dividono questa proprietà, e possono, come il cloruro d'oro, essere tolti all'acqua coll'etere.

Discioglie pure certi sali metallici, fra i quali mi contenterò citare il nitrato di mercurio, che può anche togliere ad una dissoluzione acquosa di questo sale, purchè contenga un eccesso d'acido. Tale dissoluzione, ottenuta da Cadet e Lassone, era conosciuta sotto il nome d'etere mercuriale.

3193. L'etere solforico è adoperato frequentemente in medicina, sia allo stato di purezza, sia misto con l'alcool. Nell'ultimo caso viene indicato sotto il nome di liquore o goccie d'Hoffmann.

Si adopera frequentissimamente l'etere come dissolvente nell' analisi delle materie vegetali o animali. Discioglie molte sostanze di natura grassa o resinosa che l' alcool male intaccherebbe, mentre non ha azione sovra altri prodotti da esso disciolti.

In generale, le materie idrogenatissime si disciolgono meglio nell'etere che nell'alcool, e meglio nell'alcool che nell'acqua. L'inversa accade pei composti organici ricchi d'ossigeno.

3194. *Preparazione dell'etere.* La preparazione dell'etere consiste nel distillare un semplice misto d' alcool e d'acido solforico, è nel purificare il prodotto ottenuto con l'acqua, gli alcali e una nuova distillazione. Ma si è da lungo tempo notato che l'acido solforico non fu snaturato da questo trattamento, e si cercò trarne migliore partito.

Cadet avea indicato, per esempio, di aggiugnere all'acido che rimaneva nella storta, dopo la prima distillazione, una quantità d'alcool eguale alla prima, e di ricominciare. Ma l'esperienza provò ben presto che questo processo dovea essere posto in noncuranza; chè una temperatura troppo alta sul finire della prima distillazione ne avea alterato l' acido.

Boullay consigliò un metodo più giudizioso e general-

mente adottato, che consiste nell' aggiugnere dell' alcool al misto, a misura che l'etere si forma, e questo processo deve servire di base a quanto si tenta per rendere più sicura ed economica la preparazione dell'etere. Si vedrà, discutendo altrove la teorica della eterificazione, come questo metodo permetta di convertire, collo stesso acido, una quantità infinita d'alcool in etere. Il processo perfezionato a tal punto, non essendo stato praticato in grande, almen ch'io sappia, vo' descrivere gli apparecchi usati.

3195. La preparazione dell' etere, per sè semplicissima, esige qualche precauzione che stiamo per indicare. Si mescolano parti eguali di acido solforico concentrato e d'alcool rettificato a 36.° Il calorico che si sviluppa, al momento del misto, sembra forte abbastanza da determinare la rottura dei vasi: devesi dunque aggiugnere l'acido a piccole porzioni, e agitar fortemente il misto. Quando il calore diventa troppo forte, lo si lascia in riposo, poi si torna da capo. Quando la maggior parte dell'acido è aggiunta, si ferma e se ne riserba una porzione per riscaldare il misto al momento in cui si procederà alla distillazione. È cosa difatto vantaggiosa il lasciare il misto in riposo da un giorno all'altro.

L'apparecchio può comporsi d'una storta munita d'una giunta e d'un matraccio tubulato a collo lungo. La storta è collocata sur un bagno secco, e la boccia in un catino pieno d'acqua che costantemente rinnovasi. Nella boccia e colla sua tubulatura, pesca un sifone destinato ad estrarre l'etere condensato ed a portarlo nelle bocce disposte anticipatamente.

Si aggiunge l'ultima porzione d'acido nel misto, e si versa il tutto nella storta. La tubulatura del matraccio porta un tubo in S, il cui ramo inferiore, terminato in punta quasi capillare, pesca sino a due terzi dell'altezza del liquido. Si scalda sino a che si manifesti un leggiero fremito: si ritira il fuoco, e comincia a poco a poco l'ebollizione e senza tumulto. Si rimettono allora alcuni carboni accesi, e si mantiene una ebollizione regolare. Siccome l'apparecchio è perfettamente chiuso, quando si sviluppano un po' più vapori del solito, la dilatazione interna spinge il liquido condensato e lo fa uscir dal sifone, il che permette di frazionare i prodotti.

Raccolto un litro di prodotto nel recipiente, si aggiunge dal tubo in S una quantità eguale di spirito di vino. Siccome la estremità del tubo è affilata, l'alcool scola lentamente, e il misto non è sensibilmente raffred-

dato. L'ebollizione e la eterificazione continuano, e il liquido contenuto nella storta racchiude sempre le stesse proporzioni di acido e d'alcool.

Quando si aggiunge una quantità di spirito di vin eguale a quella che entrava nel misto primitivo, o abbandona l'operazione a sè stessa, accontentandosi di sostenere il fuoco per alcune ore. Lo si ferma quando si vedono abbondanti vapori biancastri offuscare la trasparenza dei vasi, molto riscaldarli e non poter condensarsi. Allora la giunta si copre di goccioline d'olio di vino pesante, che riga le pareti del vaso senza mescolarsi al rimanente prodotto.

La sua apparizione indica essere inutile di andar più oltre: il calore del fornello basta a formare il poco etere che rimane da ottenersi.

3196. Si fraziona per lo più in tre parti la totalità dei prodotti: la prima, solamente contiene in certo modo dell'alcool il quale si volatilizza prima d'aver subità la reazione dell'acido solforico: la seconda, la più considerevole e la più pura, è quella che si rettifica immediatamente. Vi si aggiunge un sesto del suo peso di sottocarbonato di potassa, che s'impossessa dell'acqua o dell'acido solforoso, e decompone l'olio di vino pesante che l'etere può contenere. Si agita il misto.

Quando l'etere ha acquistato un odor soave e puro, lo si rettifica in un apparecchio somigliante al precedente; non importa però che il matraccio sia tubulato.

La rettificazione dev'esser fatta a bagnomaria e lentissimamente condotta. Si raccolgono i due terzi della quantità posta in distillazione, e si ottiene così un etere perfettamente puro.

Il residuo della rettificazione riunito al terzo prodotto della prima operazione, è posto in contatto per parecchi giorni col carbonato di potassa, che ha giovato alla precedente purificazione: vi si aggiunge un po' d'acqua e di perossido di manganese in polvere fina, per togliere l'acido solforoso che vi si trova in moltissima quantità.

La reazione di quest'acido su l'ossido di manganese, produce un sì considerevole sviluppo di calorico, che il liquido entrerebbe in ebollizione, se non si avesse cura di aggiungere il perossido di manganese in piccole porzioni. Si aggiunge al misto, quando si scalda troppo, una certa quantità d'acqua fredda. Questa poi favorisce l'azione, e serve inoltre a disciogliere il solfato e l'iposolfato di

manganese formatisi. Si immerge al bisogno nell'acqua fredda la boccia ove si opera questa reazione. Quando l'odore dell'acido solforoso è del tutto dissipato, si separa per via di un imbuto lo strato d'etere contenente ancora un po' d'olio di vino che si toglie con una accurata rettificazione. Questo etere non eguaglia mai il principale prodotto in purezza, e deve essere riservato per le arti.

3197. Il processo descritto è quello presso a poco cui ci atteniamo nelle officine destinate alla preparazione dell'etere; ma gli apparecchi possono essere più semplici. Difatto nulla impedisce di far uso d'un lambicco di piombo, la cui sommità comunichi con un lungo tubo, avente un condotto spirale ordinario. Quest'ultimo porta l'etere in una boccia a collo stretto che fa da recipiente. Il lambicco è inoltre munito d'un tubo, che serve ad introdurre dello spirito di vino per sostituire quello convertitosi in etere. La prima distillazione si eseguisce a fuoco nudo.

Quando si tratta di rettificar l'etere, si adopera ancora un lambicco, e si può sostituire la calce viva o spenta al carbonato di potassa. I risultamenti sono gli stessi e il suo uso è più economico.

Si ottengono facilmente trenta a quaranta litri d'etere al giorno in un lambicco convenientemente diretto. La sostituzione dei lambicchi agli apparecchi di vetro ha fatto di molto abbassare il prezzo dell'etere. È probabile che abbasserà di più se si trae partito dalle indicazioni della teorica.

3198. *Teorica della rettificazione.* Vedesi che l'etere prende origine dalla distillazione d'un misto d'alcool e d'acido solforico concentrato. Convenienti disposizioni permettono di trasformare l'alcool in etere ed acqua, senza che l'acido solforico ne sia menomamente alterato, terminata l'operazione. Se prendonsi a cagione d'esempio

Due volumi di vapore d'alcool, si ottiene
Un volume di vapor d'etere.
Un volume di vapor d'acqua.

Pochi sono dunque i fenomeni chimici semplici tanto in sè stessi quanto la produzione dell'etere, ma pochi altresì di tanto complicati negli accessorii. Si comprenderà che furono necessarj lunghi studii ed inutili esperienze, per sviluppare da quegli esterni accidenti il fatto principale su cui la formazione dell'etere riposa, quando ricordati avremo i fatti accidentali che si presentano nell'azione reciproca dell'acido solforico e dell'alcool. Quantunque esigano nuovi sviluppi che troveranno luogo in seguito.

a questo capitolo, posso fin d'ora presentare l'idea sommaria indispensabile alla teorica della eterificazione.

Posti a contatto fra loro acido solforico ed alcool, si forma dal bisolfato di idrogene bicarbonato con una parte dell'acido solforico. Riscaldato questo misto, la quantità di bisolfato aumenta. Riscaldato anche di più, il bisolfato poco a poco si distrugge e si sviluppano ètere ed acqua.

Di mano in mano che l'etere si sviluppa, il punto di ebollizione del liquore si innalza, e ad un certo tempo vedesi giungere simultaneamente dell'olio di vin pesante e dell'acido solforoso.

Scorso questo termine la reazione prenderebbe un carattere straniero, per dir così, alla natura dell'alcool, si formerebbe dell'acqua, dell'acido carbonico, del gas solforoso, del solfo ed una materia carbonosa, in conseguenza della distruzione reciproca dell'alcool e dell'acido solforico.

Tale è il complesso dei fatti sui quali si procurò gettar qualche luce, colla scorta pure delle teoriche con le quali spiegasi l'azione generale degli acidi su l'alcool.

Potrebbersi toglier di botto tutte le difficoltà, come fu recentemente proposto, dicendo che l'acool sotto l'influenza dell'acido solforico, sciogliesi in acqua ed in etere che si sviluppano tutt'a due: ma sarà prezzo dell'opera esaminare le opinioni che hanno preparata questa, quand'anche dovessero preferirla. Valsero più o meno a spiegare la formazione o la parte degli altri prodotti, fra quali ve ne sono mi sembrano di essenziali.

3199. Sarebbe inutile risalir più alto di Fourcroy e di Vauquelin; ed anzi al tempo in cui questi intesero a tale quistione, difettavano degli elementi necessarii a darne buona ragione, cioè di dati analitici precisi su l'etere e l'alcool. Ecco la base della loro teorica.

Da che si forma dell'etere, in pari tempo producesi dell'acqua, e fin che dura questo fenomeno l'acido solforico non subisce alcuna alterazione; da che l'acido solforico compare, l'etere diminuisce e cessa di formarsi. Si ottiene dell'olio di vino pesante, dell'acqua e dell'aceto. Finalmente quando l'olio di vino sparisce, si ottiene dell'acido solforoso e dell'acido carbonico.

Tali osservazioni conducevano gli autori ad ammettere che durante tutto il tempo della operazione si formasse dell'acqua a spese degli elementi dell'alcool. Pensavano nondimeno che il deposito di carbonio e la formazione dell'acido carbonico fossero fenomeni essenziali, traendone

argomento dalle analisi dell'alcool e dell'etere evidentemente inesatte.

Quanto rimarrà a Fourcroy e Vauquelin del loro lavoro sull'etere, sarà l'aver per i primi indicata la distillazione simultanea dell'acqua e dell'etere, ed aver fissato su tale proposito l'attenzione dei chimici.

Poco tempo dopo Dabit surse a combattere la teoria di Fourcroy e Vauquelin. Questo chimico considerava l'etere siccome alcool disidrogenato, supposizione falsa del pari. Ma, siccome accade sovente nelle scienze sperimentali, un tal falso concetto lo condusse ad un curioso risultamento. Esigeva la sua teorica che l'acido solforico potesse provare una disossidazione parziale, minore della necessaria, a convertirlo in acido solforoso, poichè l'etere si forma molto prima dell'apparizione di questo gas. Tal circostanza sembrò, più tardi, verificarsi tra le sue mani colla scoperta dell'acido sulfovinico, che avea preveduta, annunciata, e che ottenne con una serie di esperienze dirette nel senso che indicava la sua teoria.

Tale scoperta non ebbe conseguenza alcuna immediata. Alcuni anni dopo, le esperienze di Dabit su questo acido erano cadute in dimenticanza: le analisi di Saussure aveano fatto conoscere la composizione dell'alcool e quella dell'etere; una dotta discussione dei loro risultamenti avea condotto Gay-Lussac a stabilire in modo preciso la natura di questi due corpi, d'onde risultava una teoria sì semplice dell'eterificazione, che per lungo tempo non se ne cercò d'altra.

Le osservazioni di Gay-Lussac provavano infatti che l'acool e l'etere non differiscono tra loro che nelle quantità d'acqua. Vedeasi d'altra parte che l'etere prende origine sotto l'influenza d'un acido eminentemente avido d'acqua, il che induceva naturalmente ad ammettere che l'alcool perdesse la metà della sua acqua per convertirsi in etere e che l'acido solforico s'impadronisse di quest'acqua. Gli altri prodotti erano considerati siccome accidentali.

Quando videsi colle esperienze di Boullay che gli acidi fosforico ed arsenico godevano pure della proprietà di eterificare l'alcool: quando più tardi Desfosses provò che l'acido fluoborico la divide, si trovò in questi nuovi fatti una forte conferma della teorica in vigore, chè questi acidi godono tutt'al più alto grado della proprietà di combinarsi all'acqua e ritenerla.

3200. Perdeansi di vista le osservazioni di Dabit

ed il fatto esseuziale della simultanea distillazione dell' etere e dell' acqua durante l' operazione. Come comprendere che l'acqua fosse separata in virtù della sua affinità per l'acido, se sfugge e si volatilizza in pari tempo dell'etere?

Le esperienze di Sertuerner, Vogel, Hennell, avendo posto fuor di dubbio la esistenza dell'acido sulfovinico, si cercò quali potessero esserne i rapporti con l'etere. È difficile formulare le spiegazioni proposte a tale proposito, perchè si è piuttosto tentato stabilire che questi due corpi hanno un certo vincolo tra loro, che dare col mezzo del primo una teoria completa di tutte le fasi della eterificazione: il che sarebbe stato difficile, perchè troppo poco conoscevasi l'acido sulfovinico in sè medesimo, per entrare nelle precise particolarità che avrebbero voluto una chiara nozione della sua natura, e delle sue proprietà.

Chi considera l'etere come una base e l'acido sulfovinico come un bisolfato di etere, potrebbe dire che questo bisolfato formasi a freddo, meglio ancora ad una temperatura moderatamente alta, e che si distrugge ad una temperatura più alta, abbandonando il suo etere e riproducendo l' acido solforico libero che l' avea prodotto.

Chi considera l'etere come un idrato, e da la funzione di base all'idrogeno bicarbonato, potrebbe dire in pari modo che questo bisolfato formasi a freddo, meglio a caldo e che distruggesi con una temperatura più alta. Potrebbe notarsi che questo bisolfato misto d'acqua e riscaldato, riproduce dell'acido solforico ciò dell'alcool, il che abbastanza dimostrerebbe come separandosi dall'acido, l'idrogeno bicarbonato tenda ad impadronirsi dell' acqua. Non deve dunque sembrare strano che in presenza dell'acido solforico od anche d'un eccesso di bisolfato, l'idrogeno carbonato posto in libertà non possa assorbire che la quantità d'acqua necessaria a formare dell'etere.

Mi sembra possano riassumersi le due teoriche proposte nel seguente modo.

L'acido solforico tende ad impadronirsi dell'acqua dell'alcool; quando non ne prende che la metà, lo converte in etere: quando la prende tutta, in idrogeno bicarbonato. La formazione del bisolfato di idrogeno bicarbonato, quella del solfato neutro d'idrogeno carbonato, sono accidenti indipendenti dalla produzione dell'etere.

O pure l'acido solforico forma mescolandosi coll'alcool dell'acido sulfovinico, di cui la prima impressione di calore accresce la quantità. La distruzione di questo

acido dà luogo poi alla produzione dell' etere che sviluppasi, di mano in mano che l'acido sulfovinico sparisce.

3201. Tale era presso a poco lo stato della quistione, quando Liebig instituì alcune esperienze, proponendosi rischiararlo. Ne riferiremo qui i risultamenti.

Sottoposto alla distillazione un misto a parti eguali di alcool a 85 cent., e d'acido solforico concentrato, l'ebollizione comincia a 120°, e si ottiene dell'alcool. Bentosto il calore si innalza a 127°, e si ottiene dell'alcool misto di etere. Partendo da questo punto, sino a 140°, passa dell'etere e dell'acqua: il qual ultimo fenomeno si prolunga fino a 160°, epoca in cui il liquore annerisce. Verso i 167° si comincia a vedere l'acido sulfuroso: dai 170° ai 180°, si sviluppa ancora dell'etere, ma con molto acido solforoso, dell' olio di vino pesante e dell' idrogeno carbonato.

Liebig ammette, da quanto precede, che l'acido sulfovinico si forma e si mantiene sino a 127.°, e che partendo da questo punto, e soprattutto verso 140.°, si decompone in acido solforico, acqua ed etere.

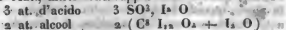
A determinare più esattamente la natura dei prodotti reagenti o formati, cercò i punti d' ebollizione dei diversi idrati d'acido solforico, che poterono prendere origine nelle condizioni dell' operazione.

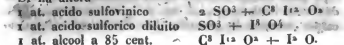
Ecco quegli che ammette:

	Punti d'ebollizione.
$SO^3 + I^2\ O$	316°.
$SO^3 + I\ O^3$	163 a 170°.
$SO^3 + I^8\ O^4$	136 a 140°.
$SO^3 + I^{10}\ O^5$	118 a 123°.

Da ciò vedesi che l'acido $SO^3 + I^8\ O^4$, è il solo che possa dimorar permanente nel misto che produce l'etere durante la sua ebollizione. Un acido più debole perderebbe dell'acqua; un acido più forte carbonizzerebbe l'alcool.

Il signor Liebig applica le sue idee al misto che risulterebbe di 147 parti di acido solforico, e 110 d'alcool a 85 cent., misto che rappresenta

3 at. d'acido	$3\ SO^3,\ I^2\ O$
2 at. alcool	$2\ (C^8\ I_{12}\ O_2 + I_2\ O)$

Col calorico il misto si altera per siffatto modo, che i due terzi dell'acido si convertono in acido sulfovinico. Si ha allora

1 at. acido sulfovinico	$2\ SO^3 + C^8\ I^{12}\ O^2$
1 at. acido sulforico diluito	$SO^3 + I^8\ O^4$
1 at. alcool a 85 cent.	$C^8\ I^{12}\ O^2 + I^2\ O.$

Quando un tal misto è giunto a 140°, se ne sviluppa ad un tempo dell'etere e dell'acqua colla distruzione dell'acido sulfovinico. In pari tempo l'alcool libero produce del nuovo acido sulfovonico, che si decompone a sua volta.

Obbiettar potrebbesi contro tal spiegazione, che in generale, l'etere nascente s'impadronisce dell'acqua, per formare dell'alcool, e che qui si ammette lo sviluppo simultaneo dell'etere e dell'acqua. Liebig osserva che questa simultaneità non è che apparente, derivando l'etere dall'acido sulfovinico, e l'acqua dall'acido indebolito: la quale osservazione toglie di mezzo in modo soddisfacente la difficoltà.

Si comprende che ove si faccia arrivare continuamente dell'alcool a 85 cent., il fenomeno potrà continuare senza interruzione. Se al contrario si cessa di aggiungerne, il punto d'ebollizione seguiterà ad innalzarsi, e bentosto una reazione distruttiva si manifesterà tra l'acido solforico e il rimanente dell'alcool.

La presenza d'un leggiero eccesso d'acqua ritarderebbe l'apparizione dell'etere senza impedirla. Gli acidi SO^3, $I^6 O^3$ e $S O^3$, $I^3 O^4$, comechè incapaci di produrre a freddo dell'acido sulfovinico misti coll'alcool, ne formano altrettanto che l'acido concentrato, quando si porta il misto all'ebollizione.

E però in un misto d'alcool, d'acido e d'acqua si formerà dell'etere, quando col progresso della distillazione, l'eccesso d'acqua o d'alcool sviluppatisi, si sarà giunti alla temperatura di 130°. Non si ha dunque che un solo ostacolo a temere nella eterificazione, ed è un eccesso di acido solforico.

3202. Mitscherlich è giunto dal canto suo ad analoghi risultamenti, che spiega però in tutt'altro modo.

Se si mescolano 100 p. d'acido solforico, 20 d'acqua e 50 d'alcool assoluto, e si riscaldi sino a che il punto d'ebollizione sia giunto a 140.°, basta far arrivare una corrente continua d'alcool nel vaso, per ottenere una corrente continua d'etere misto d'acqua pura, e d'un po' d'alcool. Il prodotto contiene

65 etere,
18 alcool,
17 acqua.

Operando su l'alcool ad 82 centesimi si può ottenere il 56 per cento d'etere: il che rappresenta 68 per cento dell'alcool supposto puro. Sfugge dunque sempre

un po' d'alcool alla reazione, perchè l'alcool puro dovea dare 81 d'etere e 19 d'acqua per cento.

Così, fatta passare una corrente d'alcool assoluto, attraverso d'un misto di acido solforico e d'acqua bollente a 140°, l'alcool svanisce, e si trova sostituito da una quantità proporzionale d'etere e d'acqua senz'altro prodotto.

Questo fatto principale stabilito, Mitscherlich lo spiega supponendo che la conversione dell'alcool in etere ed in acqua s'effettui con un'influenza propria all'acido solforico. Siccome l'acido rimane intatto, suppone che si tratti col semplice contatto alla maniera dell'oro sul perossido di idrogeno. Riferisce a quest'azione per contatto, molti altri fenomeni di chimica organica, di cui dovremo più tardi occuparci.

Avvisa che la formazione dell'idrogeno bicarbonato sia dovuta pure ad un'azione per contatto, che si effettua solo al disopra di 200°, e che converte l'alcool in acqua che si sviluppa ed in idrogeno bicarbonato.

Questa teorica offre un vantaggio prezioso, in ciò che tende a riuuire in un sol gruppo molti fenomeni sparsi ed inesplicati. Ma è chiaro che non li spiega, e che offre soltanto una definizione comoda che permette lo sbarazzarsene provisoriamente.

Le reazioni di contatto sono incontrastabili, e l'acqua ossigenata ne offre esempi chiari e rigorosi: ma prima di collocare la formazione dell'etere in questa serie, bisognerebbe meglio conoscere le proprietà dell'acido sulfovinico.

In conclusione la teorica di Liebig spiega i fatti senza obbligar a ricorrere a questo nuovo modo d'azione, e sotto questo rapporto sarà forse preferita: ma la teorica di Mitscherlich, colla sua semplicità, non avrà minori partigiani. Prima di scegliere aspetteremo nuove esperienze, che dovranno essere istituite sull'acido sulfovinico puro, se vuolsi arrivare ad una certa soluzione.

Sia qual vuolsi la teorica, è un fatto evidente che l'acido solforico diluito, bollente a 140° può cangiare in etere una quantità infinita d'alcool. Di questo fatto si terrà conto senza dubbio nella preparazione dell'etere in grande, e compirà la rivoluzione cominciata da Boullay nel processo della fabbricazione di questo prodotto.

Combinazioni degli acidi coll'idrogeno bicarbonato.

3203. Considerando, come sinora abbiam fatto, l'idrogeno bicarbonato, serviente di base all'alcool od all'etere,

siam condotti a ravvisarlo nel modo medesimo nei composti formati cogli acidi. In generale, questo gas produce combinazioni analoghe a quelle alle quali l'ammoniaca dà origine, ogni volume d'ammoniaca sendo sostituito da pari volume di idrogeno bicarbonato.

Le combinazioni conosciute dell'idrogeno bicarbonato sono di tre o quattro specie diverse.

1. Gli eteri o composti neutri derivanti dall'unione dell'idrogeno bicarbonato cogli idracidi; son tutti anidri.

2. Gli eteri o composti neutri provenienti dalla combinazione di questo gas cogli ossacidi: racchiudono tutti due atomi d'acqua.

3. I composti acidi formati da diversi acidi ossigenati; sono bisali d'idrogeno bicarbonato, contenenti dell'acqua.

4. I composti acidi, derivanti dall'azione degli acidi anidri su l'alcool o l'etere.

Può darsi che in questi l'idrogeno bicarbonato abbia subita un'alterazione, come pure che l'acido ed i prodotti formati appartengano alla classe degli amidi.

3204. *Composti neutri.* In generale i composti neutri sono liquidi, più o meno volatili, poco o nulla solubili nell'acqua e stabilissimi. Gli acidi che racchiudono sono talmente mascherati, che bisogna distruggere il composto per farne ricomparire i caratteri, il che sembra allontanar molto gli eteri della classe dei sali, nella quale li abbiamo collocati. Si è sovente riprodotta questa obbiezione che fummo i primi ad indicare, senza perciò lasciarci imporre da lei. È certo che l'idrogeno bicarbonato non è alcalino, e forma sali che si sottraggono alle leggi di Berthollet. L'idroclorato non precipita i sali d'argento, l'ossalato è senza azione sui sali di calce, il solfato non produce nulla sui sali di barite.

Abbiamo già notato altrove che l'acido nitrico concentrato non opera sullo stagno, che l'acido solforico diluito il più operoso è il miglior conduttore d'elettrico. Si comprenderà dunque il perchè Ampère attribuisce l'inefficacia dell'idrogeno bicarbonato e dei suoi sali e la loro resistenza alle reazioni chimiche, alla proprietà non conduttrice dell'elettrico, comune a tutti questi corpi. Senza risalire alla teorica elettrica dei fenomeni chimici, che potrebb'essere contrastata, non si può negare almeno che ogni azione chimica non sia accompagnata da un movimento elettrico. Se questo movimento è rapido l'azione chimica può compirsi istantaneamente: se l'elettricità trova ostacoli nella sua trasmissione, il fenomeno

chimico può diventar lento od anche nullo. Gli eteri sarebbero in questo caso.

Abbiam già fatto vedere altrove che i sali d'idrogeno bicarbonato possono considerarsi come sali d'altra natura, ammettendo l'esistenza d'un metallo composto che avrebbe per formola $C^8 \ I^{10}$. L'etere sarebbe un ossido di questo metallo: l'alcool un idrato di quest'ossido. Questo metallo somministrerebbe un cloruro ed altre combinazioni analoghe: il suo ossido produrrebbe dei sali unendosi agli acidi ossigenati. Tale teorica, che sarà discussa accuratamente all'occasione dei sali ammoniacali, non leverebbe la difficoltà ricordata, ed esigerebbe egualmente il soccorso della spiegazione proposta da Ampere o di qualche altra.

Esaminando con attenzione i diversi fatti che presentano le combinazioni di che tratteremo, si vede che l'idrogeno bicarbonato, nei suoi rapporti cogli acidi, dà origine a composti, nei quali si trovano le formole appartenenti alle combinazioni ammoniacali corrispondenti: il che deve bastare per avvicinare queste due classi di corpi.

Ma in ragione di qualche proprietà particolare l'idrogene bicarbonato s'unisce lentamente e difficilmente agli acidi; bisogna prenderlo in istato di condensazione, ove si trova nell'alcool per combinarlo cogli acidi più energici: in questo stato resiste all'azione degli acidi deboli.

Una volta prodotti, i composti ottenuti resistono all'azione dei reattivi che tendono ad impadronirsi dell'acido o della base. Le decomposizioni sono lente, imperfette, esigono il concorso del calore, e quello d'un lungo spazio di tempo nella maggior parte dei casi.

Tutti questi fenomeni indicano nell'idrogeno bicarbonato, come negli altri carburi d'idrogeno conosciuti, una proprietà da cui dipende la lentezza dei movimenti molecolari che questi corpi possono eseguire. Sia che questa lentezza derivi dalla loro facoltà non conduttrice dell'elettrico, sia che provenga dalla forma medesima delle molecole, merita uno studio attento.

3205. *Composti acidi.* I composti acidi somministrati dall'idrogeno bicarbonato sono tutti solubili, capaci d'unirsi istantaneamente alle basi più deboli. Conducono l'elettricità diluiti nell'acqua.

I sali doppii che formano obbediscono alle leggi di Berthollet, in ciò che risguarda la nuova loro base.

Ma l'idrogeno bicarbonato contenuto in questi acidi,

e nei loro sali doppii, resiste, come al solito, all'azione degli agenti che parebbero spostarlo. Solo lentamente si esercita la loro influenza.

Questi composti acidi non si formano che per l'azione degli acidi energici su l'alcool o l'etere. Faraday ha ottenuto però l'acido sulfovinico, sottomettendo l'acido solforico all'azione del gas idrogeno carbonato: ma non ha molto fu revocata in dubbio tal produzione. Forse bisogna elevar un po' la temperatura.

Combinazioni dell'idrogeno bicarbonato cogli idracidi.

3206. Se ne conoscono cinque, cioè: l'etere idroclorico, l'etere idrobromico, l'etere idriodico, l'etere idrocianico e l'etere bi-iodrosolforico. Le quattro prime sono sali neutri: l'ultimo è un sal acido, almeno stando alla sua composizione. Siccome offre particolari proprietà, in ragione di questa circostanza ne prescinderemo qui.

I composti neutri sono tutti volatili e stabilissimi. Contengono un volume d'acido ed un volume di base, condensati in un solo. Il calorico li decompone, separa l'acido e la base, e dà talvolta origine a' prodotti particolari che non furono studiati.

Resistono a freddo all'azione degli acidi i più energici: a caldo l'acido solforico fa loro provare una decomposizione parziale. La potassa concentrata li attacca con lentezza. Le basi anidre e l'ammoniaca non operano su di essi.

Si possono formare direttamente, facendo operare gli acidi che contengono su l'alcool.

Etere idroclorico.

Pött. *Dissertazioni chimiche*, t. II. pag. 249.
Rouelle. *Giornale dei Dotti* 1659, p. 405.
Scheele. *Opuscoli*, t. II. p. 134.
Basse. *Crell. ann.*, 1801, t. I, p. 361.
Thenard. *Memoria della Soc. d'Arcueil*, t. I, p. 115, 140 e 337.
P. F. G. Boullay. *Ann. di chim.*, t. 63, p. 90.
Robiquet e Colin. *Ann. di chim. e fis.*, t. I, p. 348.

3207. Indicavasi altre volte sotto nome di spirito di sale vinoso, di spirito di sale dolcificato, d'etere marino, il prodotto condensato quando si distilla dell'alcool, sia con dell'acido idroclorico liquido o gasoso, sia con un cloruro metallico. Indicavasi talvolta collo stesso nome il semplice misto d'alcool e d'acido solforico concentrati.

Gli alchimisti, che aveano creduto riconoscere in questo prodotto, preparato con certe condizioni, la proprietà di separare il cloruro d'oro da altri sali metallici, annettevano una grande importanza alla sua preparazione. E però trovasi nelle loro opere un gran numero di processi per ottenere lo spirito di sale dolcificato, processi che possono essere adoperati con maggiore o minore esito per ottenere l'etere idroclorico, quantunque questo etere non sia conosciuto nello stato di purezza che da pochi anni.

Paracelso otteneva un liquore proprio a preparare il suo oro potabile, distillando cinque volte un misto di parti eguali d'acido idroclorico e di alcool. Basilio Valentin nel suo libro intitolato *Currus triumphalis antimonii*, faceva distillar parti eguali di sublimato corrosivo ed antimonio. Rettificando il cloruro d'antimonio così formato con dello spirito di vino, otteneva un liquore che adoperava come medicamento, e che possedeva, secondo lui, un'efficacia singolare.

Si preparava anche lo spirito di sal vinoso facendo arrivare dell'acido idroclorico in vapore nell' alcool ed anche distillando un misto di sal marino, di acido solforico e d'alcool, od anche riscaldando in una storta tubulata ad un lenissimo calore un misto di spirito di vino, d'acido solforico e di sale ammoniaco, ec.

Questi diversi procedimenti somministrano dell' etere idroclorico, e con tutto ciò non può accordarsi agli antichi chimici l'onore della sua scoperta: perchè al tempo di Macquer dubitavasi ancora della sua esistenza. E però quantunque un gran numero di chimici, fra i quali vuolsi citare Baumè, il marchese di Courtanvaux, Scheele, Basse, Rouelle ed altri di questo tempo, parlino dell'etere marino, e diano processi ad ottenerlo, vedesi evidentemente, esaminando i loro scritti, che tutti hanno ottenuto un misto d'alcool e d'etere muriatico in variabili proporzioni.

Gehlen fu veramente il primo che nel 1804 giungesse ad ottenere questo corpo puro, di cui riconobbe l'estrema volatilità e diè i veri caratteri.

Nel 1807, Thenard, senza avere conoscenza dei risultamenti di Gehlen, ottenne pure l'etere idroclorico perperfettamente puro, lo studiò allo stato liquido ed allo stato gasoso, e diè sur esso un lavoro completo.

Thenard indica il processo seguente per la preparazione dell'etere idroclorico.

Si pongono in una storta parti eguali in volume d'acido idroclorico e d'alcool concentrati, il più che sia possibile: collocasi questa storta sotto un fornello e la si fa comunicare per mezzo d'un tubo curvo ad angolo retto con una boccia a tre tubulature, piena a metà d'acqua a 20 o 25°. Indipendentemente dal tubo che parte dalla storta la boccia è munita d'un tubo di sicurezza e di un altro tubo che va a pesare in un provino lungo e stretto circondato d'un misto refrigerante. Quando l'apparecchio è per tal modo disposto, si riscalda poco a poco la storta, i gas passano nella boccia tubulata ove sono spogliati di acido idroclorico e di alcool che rimangono al disotto nell'acqua: l'etere si condensa nel provino raffreddato: 500 gr. di misto possono facilmente somministrarre 35 a 40 gr. d'etere.

Se invece d'ottenere l'etere idroclorico allo stato libero, vuolsi ottenerlo allo stato di fluido elastico, si fa uso dello stesso apparecchio, sostituendo al tubo retto che conduce l'etere nel provino un tubo destinato a raccogliere il gas, ed al provino medesimo campane o bocce riverse piene d'acqua ad una temperatura di 20°. L'etere, che è gasoso a questa temperatura, viene a portarsi in siffatti vasi.

Il processo Boullay somministra egualmente molto etere, e consiste nel distillare ad un lenissimo calore dell'alcool precedentemente saturato di gas acido idroclorico. Collocati appena alcuni carboni sotto la storta il liquido entra in ebollizione: vedesi innalzarsi dai diversi punti della massa una moltitudine di bolle eteree dirette per mezzo d'un tubo in una boccia contenente dell'acqua, poi in un tubo raffreddato: vi si condensano sotto forma d'un liquido di estrema fluidità.

Si può ancora adoperare il processo di Basse, che distillava un misto di sal marino, d'acido solforico e d'alcool concentrati, e che ottenne in grande abbondanza prima dello stesso Gehlen un fluido etereo volatilissimo, di lui preso per etere solforico.

3208. Preparato con uno dei precedenti processi, l'etere idroclorico quando è puro presenta le proprietà seguenti: allo stato liquido è perfettamente incoloro, senza azione sulla tintura del tornasole o lo sciroppo di viole; d'un odor forte e d'un sapor particolare, avente un tal che di zuccherato. Versato su la mano, entra tosto in ebollizione e produce un freddo considerevole: bolle ad 11° e possede conseguentemente lo stato gasoso al di sopra di questa temperatura.

La sua densità, stando a Thenard, è eguale a 0,874 a 5.° Non si congela ad una temperatura di 29° al disotto di zero.

Il suo vapore, egualmente incoloro, è senza azione sulla tintura di tornasole e sul nitrato d'argento. Il suo peso specifico è eguale a 2,219. L'acqua ne discioglie il suo volume. Quando s'accende arde con una fiamma verde agli orli e produce molto acido idroclorico. Versata dell'acqua in un provino, in cui siasi arso dell'etere idroclorico, questa arrossa fortemente la tintura di tornasole e precipita abbondantemente il nitrato d'argento. Misto con tre o quattro volumi di gas ossigeno, l'etere gasoso detona con violenza sotto la forza di una scintilla elettrica dando due volte il suo volume d'acido carbonico. Analizzandolo con l'ossido di rame ho trovato che contiene 37 a 38 per 100 di carbone.

L'etere idroclorico presenta inoltre una grande stabilità. L'acqua non lo decompone che a lungo andare: la potassa caustica in pezzi non l'altera: la dissoluzione di potassa non produce su lui che una lentissima decomposizione. È formato di

8 at. carbonio	306 10	oppure	37,73
10 at. idrogeno	62 50		7,70
2 at. cloro	442 65		54,57
1 at. etere idroclorico	811, 25		100,00
1 at. id. bicarbonato	356,10	oppure	43,89
1 at. ac. idroclorico	455,15		56,11
	811,25		100,00

Cioè d'un volume d'idrogeno bicarbonato e d'un volume d'acido idroclorico condensati in uno solo.

Quando lo si fa passare attraverso d'un tubo di porcellana riscaldato a rosso, si decompone in acido idroclorico, ed idrogeno bicarbonato. Si depone in pari tempo una certa quantità di carbone e si sviluppa per conseguenza una quantità corrispondente d'idrogeno; il che deriva dalla decomposizione che prova lo stesso idrogeno bicarbonato per effetto d'un' alta temperatura. Sembra che moderando la temperatura si formi realmente dell'acido idroclorico e dell'idrogeno bicarbonato puro, senza deposito di carbone.

Etere idrobromico.

SERULLAS. *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXIV, p. 99.

3209. A preparare questo etere s'introducono in una storta tubulata, 40 p. d'alcool concentrato a 38° ed una parte di fosforo: poi dalla tubulatura si versano 7 ad 8 parti di bromio. Ogni qualvolta il bromio viene a contatto del fosforo collocato sotto l'alcool, si combinano rapidamente con produzione di calorico. Il bromuro di fosforo decompone l'acqua dell'alcool e dà dell'acido idrobromico e dell'acido fosforoso. Si distilla ad un lene calore ricevendo il prodotto in una piccola boccia ben raffreddata. Il liquor distillato, sendo diluito d'acqua l'etere idrobromico se ne separa e scende al fondo. Se il liquore è acido si aggiunge all'acqua di lavatura una piccola quantità di potassa.

L'etere idrobromico è incoloro e trasparente, più pesante dell'acqua, d'un odor forte ed etereo, d'un sapore piccante. È volatissimo e solulibissimo nell' alcool, d'onde si precipita coll'acqua. Non cangia di colore come l'etere idriodico, quando lo si conserva sotto acqua. Non fu analizzato, ma l'analogia permette di attribuirgli la composizione seguente:

8 at. carbonio	306, 1	oppure	22, 72
10 at. idrogeno	62, 5		4, 64
2 at. bromio	978, 3		72, 64
1 etere idrobromico	1346, 9		100, 00

1 at. bicarbonato	356 1	oppure	26, 48
1 at. acido idrobromico	990 8		73, 52
	1346 9		100, 00

Etere idriodico.

GAY-LUSSAC. *Ann. di chim. e di fis.*, t. IX, p. 89.

SERULLAS. *Ann. di chim. e di fis.*, t. XXV, p. 323.

3210. Questo etere fu scoperto da Gay-Lussac. Lo si ottiene distillando un misto d'alcool e d'acido idriodico liquido di una densità di 1,7. Introducendo in una storta due parti e mezza di fosfuro d'iodio, versandovi sopra una parte d'alcool di 0,845, e distillando il tutto ad un lene calore si forma egualmente quest' etere. Può aggiungersi al misto un po' d'iodio quando il fosforo non sia saturato. Versando una nuova porzione di alcool sul

residuo che rimane nella storta, si ottiene con una seconda distillazione una nuova quantità d'etere. Serullas mescola quattro parti d'iodio con dieci parti d'alcool di 0,833, aggiunge poco a poco, due parti e mezza di fosforo, e sottopone il tutto alla distillazione. Quando la maggior parte dell'alcool fu distillata si versano ancora circa tre parti d'alcool nella storta e si distilla sino a secco. Si mescola il prodotto della distillazione con dell'acqua per separar l'etere dall'alcool, e si rettifica l'etere distillandolo su del cloruro di calcio.

L'etere idriodico è incoloro e d'un odor etereo penetrante. A 22°, 3 la sua densità è di 1,926. Bolle a 64°, 8. La densità del suo vapore è di 5,475 stando all'esperienza, e di 5,409 col calcolo. Non è infiammabile; versato goccia a goccia sopra carboni ardenti, spande vapori purpurei.

Il suo vapore, diretto attraverso un tubo di porcellana rosso, lascia depor del carbone, e dà una massa ontuosa contenente dell'iodio che si condensa nella parte fredda del tubo e nel recipiente. Questo prodotto fonde al disotto di 100° e rassomiglia a bianca cera. Non è infiammabile e non si discioglie nell'acqua, o negli acidi, o negli alcali. Possede un odor etereo. Gettato sui carboni ardenti, spande vapori d'iodio abbondantissimi, e si volatilizza difficilmente.

L'etere idriodico diventa rosso sotto l'influenza dell'aria, ma non imbrunisce. Gli alcali lo scolorano, e il mercurio stesso gli toglie l'iodio libero che lo colora. È poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool. Il potassio vi si conserva senza subire alterazione. Gli alcali, l'acido nitrico e il cloro l'intaccano debolmente e non lo decompongono che lentamente: l'acido solforico concentrato invece lo decompone rapidamente.

Forse è composto nel modo seguente:

8 at. carbonio	306, 10	oppure	15, 70
10 at. idrogeno	62, 50		3, 20
2 at. iodio	1579, 50		81, 10
1 at. etere idriodico	1948, 10		100, 00
1 at. id. bicarbonato	356, 10	oppure	18, 28
1 at. acido idriodico	1592, 00		81, 72
1 at. etere idriodico	1948, 10		100, 00

Sarebbe importante sottometterlo all'analisi, e così pure

la materia particolare che si forma colla sua decomposizione a calor rosso.

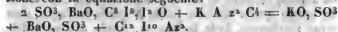
Etere idrocianico.

Pelouze. *Gior. di farmacia*, t. XX, p. 399.

3211. Lo si prepara riscaldando un misto di parti eguali di cianuro di potassio e di solfovinato di barite. Si lava il prodotto distillato con un po' d'acqua, per togliergli l'alcool e l'acido idrocianico che può contenere. Lo si agita poi con del cloruro di calcio in polvere che s'impadronisce dell'acqua e del rimanente dell'alcool. Lo si mantiene per qualche tempo ad una temperatura di 60 a 70°, e finalmente lo si distilla su del cloruro di calcio.

In tale reazione, l'acqua contenuta nel sulfovinato di barite è decomposta. Il suo ossigeno si porta sul potassio di cianuro e il suo idrogeno sul cianogeno. L'idrogeno bicarbonato di solfovinato si combina con l'acido idrocianico prodotto, per formar l'etere idrocianico che si sviluppa. Rimane nella storta del solfato di potassa e del solfato di barite.

È facile darsi ragione della teorica di tale preparazione con la equazione seguente:

$2\ SO^3, BaO, C^8\ I^8, I^2\ O + K\ Az^2\ C^4 = KO, SO^3 + BaO, SO^3 + C^{12}\ I^{10}\ Az^2$.

L'etere idrocianico si presenta sotto forma d'un liquido incoloro, dotato di un odor agliaceo fortissimo e sgradevolissimo. La sua densità è eguale a 0,70. Bolle a 82.° Quando è puro non turba la sua dissoluzione di nitrato d'argento: l'acqua di potassa non lo decompone che difficilmente e solo quando è concentratissimo.

È solubile in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere solforico. L'acqua ne discioglie una certa quantità che se ne può separare per mezzo del cloruro di calcio.

Presenta la composizione seguente:

12 at. carbonio	459, 12	oppure	63, 34
10 at. idrogeno	62, 50		8, 95
2 at. azoto	177, 02		26, 71
1 at. etere idrocianico	698. 64		100,00

1 at. idrogeno bicarbonato	356, 10	oppure	51, 17
1 at. acido idrocianico	342, 04		48, 83
1 at. etere idrocianico	698, 14		100, 00

L'etere idrocianico è velenoso, ma l'azione esercitata su l'economia animale è infinitamente minore di quella esercitata dall'acido idrocianico.

Idrosolfati d' idrogeno carbonato.

Zeise, *Annali di chim. e fis.*, t. XXXV, p. 87.

3212. Fatto riscaldare in un apparecchio distillatorio del sulfovinato di barite, di calce o di potassa con una dissoluzione concentrata di protosolfuro di bario, (BaS) distilla dell'acqua e in pari tempo un liquido etereo, mentre il solfovinato si trasforma in solfato: non si sviluppa quasi acido solforico libero durante la distillazione: non passa qualche volta nè allo stato di gas nè allo stato di dissoluzione nell'acqua o nel liquido etereo.

Se le proporzioni del solfovinato e del fosforo fossero convenienti si potrebbe giungere ad una decomposizione talmente compita che rimanesse solo nella storta del solfato di barite.

Il liquore etereo, così ottenuto, nuota sull'acqua. Decantato, poi agitato nell'acqua pura per togliergli l'idrogeno solforato aderente, e sbarazzato dall'acqua per mezzo del cloruro di calcio fuso, offre le proprietà seguenti. È un liquido incoloro, di odore penetrantissimo, che ricorda un tempo quello dell'assa fetida e quello dell'aglio, d'un sapor zuccheroso. Arde facilmente, dando origine a dell'acido solforoso.

Questo corpo sottoposto ad un'accurata distillazione, si divide in due sostanze che differiscono non solo pel loro grado di volatilità, ma ben anco per altri ben distinti caratteri. La parte più volatile fu poco studiata, e ricevette da Zeise il nome d'etere *tialico*. L'altra parte alla quale questo chimico ha dato il nome di *mercaptan*, e che considero per ragioni che or ora discuteremo, siccome etere solforico o bi-idrosolfato d'idrogeno carbonato, costituisce un corpo dotato di notevolissime proprietà e d'un tipo tutt'affatto nuovo. Questo corpo si ottiene egualmente ed anche in maggior quantità, quando si sostituisce nella operazion precedente il protosolfuro col bisolfuro di bario (BaS_2) (1).

(1) Liebig dà il processo seguente, per la preparazione del bi-idrosolfato d'idrogeno carbonato o *mercaptan*. Si satura d'idrogeno solforato una dissoluzione di potassa contrassegnante 1,28 o 1,3 di densità. Si mescola il liquido con un volume eguale al suo di solfovinato di calce disciolto, di egual densità. Si riscalda il misto a bagnomaria. Il prodotto si condensa in un recipiente ben raffreddato. Contiene dell'acqua e dell'idrogeno solforato. Lo si

Ma nella reazione dell'idrosolfato di solfuro di bario (BaS + I²S) si ottiene con maggior facilità come poteva aspettarsi. Producesi però pure in questo caso dell'etere tialico (o almeno un corpo che molto vi si accosta) ma comparativamente in piccola quantità.

3213. Per ottenere l'etere bi-idrosolforico in uno stato di perfetta purezza, bisogna estrarlo per mezzo dell'idrogeno solforato, dal sale che Zeise indica sotto il nome di mercaptide di mercurio.

Il bi-idrosolfato di idrogeno carbonato per tal modo preparato, è un liquido limpido che non si solidifica nemmeno a 22°: è incoloro: il suo odore ricorda, come accade negli altri prodotti di questa specie, quello d'aglio e dell'assa fetida, ma è sì penetrante che non ha quasi eguale a tale proposito. Il suo sapore è ad un tempo zuccherato ed etereo.

La sua densità, è di 0,842 a 15.° La sua ebollizione ha luogo verso i 62.° È poco solubile nell'acqua, solubile in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere solforico. È senza azione sulla tintura di tornasole.

La sua dissoluzione, sia alcoolica, sia acquosa, dà con l'acetato di piombo, un precipitato abbondante d'un giallo di limone: ma non opera sul nitrato di piombo.

Quando si mette questo nuovo corpo in contatto col deutossido di mercurio, si produce una reazione viva. Il deutossido è intaccato violentemente: si forma dell'acqua e si ottiene un corpo incoloro, cristallino, d'una natura particolare. Lo stesso corpo si forma pure col deutocloruro di mercurio: v'ha in questo caso produzione d'acido idroclorico che si sviluppa. Il deutocloruro d'oro è pure trasformato in un corpo analogo.

Il corpo incoloro, cristallino, che deriva dall'azione dell'etere bi-idrosolforico sul deutossido di mercurio, sendo sottoposto allo stato secco all'azione dell'acido idrosolforico lascia del cinabro e riproduce dell'etere bi-idrosolforico senza formazione d'alcun altro corpo.

Zeise trovò, per la composizione elementare di questa sostanza

2 at. solfo.
8 at. carbonio.
12 at. idrogeno.

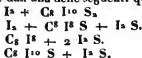
sbarazza dall'ultimo con un po' d'ossido di mercurio o di mercaptide di mercurio. L'acqua si toglie facilmente col cloruro di calcio.

Il prodotto puro bolle a 36 c. e non a 62.° Il mercaptide di mercurio si discioglie in 12° 15 volte il suo peso d'alcool bollente, che lo lascia deporre in cristalli a fogliette d'un grande splendore e che disseccate assomigliano ad argento terso. NOTA DELL'AUTORE.

E però la formola del *mercaptan* è

$$C^8 I^{12} S^2.$$

La composizione di questo corpo può essere rappresentata razionalmente dall'una delle seguenti quattro formole:

$$I^2 + C^8 I^{10} S^2$$
$$I^2 + C^8 I^8 S + I^2 S.$$
$$C^8 I^8 + 2 I^2 S.$$
$$C^8 I^{10} S + I^2 S.$$

Questo corpo presenta inoltre una composizione elementare corrispondente affatto a quella dell'alcool, sendo i due atomi d'ossigeno dell'alcool supposti sostituiti da due atomi di solfo.

A mio avviso la maniera più ragionevole di studiar questo composto, sta nel considerarlo siccome un vero etere, cioè nell'adottare la formola $C^8 I^8 + 2 I^2 S$. Questo corpo rientra pure nella classe degli eteri formati dagli idracidi, con questa differenza però che racchiude due atomi d'acqua invece d'uno.

Zeise prescinde da questa ipotesi, a cagione dell'azione che l'idrogeno solforato esercita sul mercaptide di mercurio, azione che sembra indicare, secondo lui, che il metallo in questo corpo non è immediatamente combinato col solfo. Confesso di non comprendere il valore di questa difficoltà. Si vedrà in fatto che la combinazione mercuriale contiene $Ig. S^2 C^8 I^{10}$ che può trasformarsi in $Ig. S + I^8 C^8 I^2 S$, che rappresenta un composto di sulfuro di mercurio e d'etere idrosolforico. È dunque facile concepire che l'idrogeno solforato unendosi a questo etere e convertendolo in etere bi-idrosolforico, produca pure un corpo volatile, che non potendo rimaner unito al solfuro di mercurio, si sviluppa e lascia questo libero e puro.

3214. Considerando questa materia come un bi-idrosolfato o idrogeno carbonato, siam condotti a considerare le combinazioni metalliche ch'ella forma, e che Zeise chiama mercaptide, come eteri nei quali la metà dell'acido trovasi sostituito da un solfuro metallico.

Il mercaptide di mercurio fonde a 86.° La massa di nuovo solidificata, rassomiglia a clorato di potassa fuso. È ordinariamente inodoro, ma sfregato emette un odor particolare. Alla temperatura di 125°, questo corpo comincia a decomporsi ed a somministrar del mercurio. A 175° la decomposizione è compiuta e dà tra gli altri prodotti, un olio che rassomiglia all'etere tialico. Il mercaptide di mercurio è insolubile nell'acqua, poco solubile

nell'alcool. Lo si può fondere in una dissoluzione concentrata di potassa senza che provi alterazione. All'eccezione dell'acido nitrico, gli acidi sono presso a poco senz'azione su di esso alla temperatura ordinaria.

Ha per formola:

$$Sg\ S + C^8\ I^8, I^2\ S.$$

Il mercaptide d'oro è una massa amorfa, senza splendore, incolora. Con l'acqua, gli alcali e gli acidi si comporta a guisa del precedente. Si può riscaldarlo sino a 120° senza che subisca visibile alterazione.

Trattato in un apparecchio distillatorio, dà un corpo oleoso, e rimane nella storta dell'oro sensibilmente puro.

Ha per formola:

$$Au^2\ S + I^8\ C^8, I^2\ S.$$

Il mercaptide di platino, sottoposto alla distillazione secca si trasforma in solfuro di platino. La decomposizione si fa con sviluppo di luce.

Ha per formola:

$$PtS + C^8\ I^8\ I^2\ S.$$

I mercaptidi di potassio e di sodio conservano sempre una reazione alcalina. Allo stato secco sopportano più di 100° senza provar cangiamento, ma disciolti nell'acqua s'alterano facilmente coll'azione dell'alcool.

Combinazioni dell'idrogeno bicarbonato cogli ossacidi.

Tali combinazioni sono molto più numerose di quelle che derivano dall'unione dell'idrogeno bicarbonato cogli idracidi, e però la loro storia presenta maggiori difficoltà.

Di fatto ve ne sono di neutri: ve ne sono di acidi e producono sali doppi benissimo caratterizzati. Esistono finalmente modificazioni isomeriche di alcuna di queste sostanze, il che viene ad accrescere ancora il numero degli esseri distinti e definiti che questo complesso racchiude.

3215. *Acidi.* I prodotti acidi si ottengono col semplice misto dell'alcool cogli acidi concentrati o anidri. Un leggiero innalzamento di temperatura protegge la loro formazione. L'alcool anidro è più opportuno dell'alcool commerciale per prepararlo. Non si conoscono fin qui che l'acido solfovinico e i suoi due isomeri, l'acido fosfovinico e l'acido ossalovinico.

È presumibile che i misti d'alcool e dei diversi acidi ai quali gli antichi davano il nome di acidi vinosi, debbano una parte almeno delle loro proprietà particolari

alla formazione di questa sorta di composti. Sarebbe utilissima la ricerca di nuove combinazioni che suppongo possibili in questi acidi diversi.

I composti acidi conosciuti saturano le basi formando sali doppi. Si sono dunque considerati e nominati come veri acidi. Questa circostanza è del resto poco importante, una volta che ben si conosca la natura di questi corpi, che in generale sono bisali d'idrogeno bicarbonato.

Abbiamo già discusso altrove la questione insorta a tale proposito, che consiste nel sapere se debbansi considerare come sali d'idrogeno bicarbonato, sali d'etere o sali d'alcool. Adotto la prima opinioue; l'ultima non mi pare che possa sostenersi.

È presumibile che al più alto punto di concentrazione questi corpi racchiudano un due atomi d'acido, quattro volumi di idrogeno bicarbonato e due volumi d'acqua: ma non vennero ancora sottoposti ad analisi. Nei sali più secchi si trova l'acqua in questo rapporto coll'idrogeno bicarbonato.

Questi acidi sono solubili nell'acqua, che a lungo andare, o per effetto del calorico, li decompone più o meno facilmente. S'impadronisce dell'acido primitivo, e unendosi all'idrogeno bicarbonato produce dell'alcool.

Gli acidi di cui qui si tratta possèdono molte proprietà analoghe a quelle degli acidi organici ordinarii, e forse un giorno parecchi degli ultimi formeranno parte di questa classe.

3216. *Eteri.* È più difficile formar sali neutri, sebbene più numerosi dei sali acidi. In generale contengono per ogni atomo d'acido 4 volumi di idrogeno bicarbonato e 2 d'acqua.

Questi sali neutri, conosciuti sotto il nome di eteri composti, sono tutti volatili senza decomposizione. Ogni atomo corrisponde a quattro volumi di vapore, e qualche volta solo a due.

In generale l'acido che li forma è compiutamente mascherato, sì che le reazioni caratteristiche dei sali ordinarii non si ritrovano più.

Sono solubili nell'alcool e nell'etere solforico: si disciolgono reciprocamente, ma sono poco o nulla solubili nell'acqua. Questo liquido li decompone difficilmente ma quasi sempre però in modo sensibile. S'impadronisce del loro acido e si combina colla loro base per riprodurre dell'alcool. Il calorico favorisce questa reazione.

Non fu studiata l'azione del cloro, del bromio o dell'iodio sur essi: non così dell'azione degli acidi.

Quella delle basi fu oggetto di alcune sperienze successive. In generale le basi anidre sono senza azione. Ma le basi idratate ed energiche, come la potassa o la soda, s'impadroniscono dell'acido e mettono in libertà l'idrogeno bicarbonato che s'idrata, e ripassa allo stato di alcool.

L'ammoniaca quando opera si comporta in modo affatto particolare, che studieremo fondatamente a proposito dell'etere ossalico.

Tutti questi eteri composti sono impotenti sul cloruro di calcio, almeno per un contatto non troppo prolungato. Ne deriva che si può colla scorta di questa sostanza togliere loro l'acqua e l'alcool quando ne contengano in istato di miscuglio.

Le combinazioni neutre eteree di cui ci occupiamo possono in parecchi modi ottenersi, ma in generale vi si riesce ponendo l'alcool assoluto in presenza dell'acido nascente, quale si sviluppa dall'uno de' suoi sali che si decompone coll'acido solforico. Sicchè un misto d'un sale d'alcool e d'acido solforico concentrato è sempre atto a dare colla distillazione quelli di questi eteri che sono volatili.

Quando si saprà preparare il solfato neutro d'idrogeno carbonato, forse somministrerà modo di produrre molti composti di questa specie per doppia decomposizione: sarà particolarmente utile per la preparazione degli eteri composti, che non saranno volatili.

Studieremo successivamente le diverse combinazioni neutre od acide di questo ordine.

Acido solfovinico.

DABIT, *Ann. di chim.*, t. XXXIV, p. 289 e t. XLIII, p. 101.

SERTUERNER, *Ann. di chim. e fis.*, t. XIII, p. 67.

VOGEL, *Gior. di farmacia*, t. VI, p. 1.

GAY-LUSSAC, *Ann. di chim. e fis.*, t. XIII, p. 76.

HENNELL, *Philosoph. transact.*, 1826, p. 240 e 1828, p. 365; oppure *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXV, p. 154 e t. XLII, p. 77.

DUMAS E BOULAY, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXVI, p. 294.

SERULLAS, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXIX, p. 153 e t. XLII, p. 222.

VOHLER E LIEBIG, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLII, p. 421.

Magnus. *Ann. di chim. e di fis.* t. LII, p. 151.
Marchant *Ann. di Poggend.* t. XXXII, p. 454.

3217. È un bisolfato d'idrogeno carbonato. Lo si estrae facilmente dal solfovinato, di barite precipitando la base di questo sale, per mezzo d'una dose conveniente d'acido solforico debole, oppure di solfovinato di piombo decomponendolo coll' idrogeno solforato. L'acido sulfovinico, posto in libertà, rimane disciolto nell'acqua: lo si concentra nel vuoto, avendo cura di fermare l'operazione, dacchè apparisce l'acido solforico perchè l'acido solfovinico rapidamente si distruggerebbe.

Così preparato è incoloro, acrissimo, sciropposo, d'una densità di 1, 319. Un lene calore basta a decomporlo. L'azion prolungata del vuoto lo distrugge e lo converte, dicesi in acido solforoso, acido solforico e solfato d'idrogeno carbonato.

Si discioglie nell'acqua in tutte le proporzioni ed anche nell'alcool. L'etere non lo discioglie.

Sembra che il cloro non operi su di lui. L'acido nitrico lo converte rapidamente in acido solforico coll'aiuto d'un debole calore.

L'acido solfovinico non forma che sali solubili, e generalmente i sali che produce cristallizzano in modo facile e netto.

L'acido solfovinico si forma col semplice misto dell'alcool e dell' acido solforico. Così l' acqua di Rabel dei farmacisti contiene molto acido solfovinico. Ma tutto l'acido solforico non è convertito in acido solfovinico; una porzione sta sempre libera, come lo provano le esperienze delle quali stiamo per rendere conto.

Quando si diluisce l'acido solfovinico d' acqua e lo si fa bollire, si forma una gran quantità d' acido solforico libero e d'alcool che si rigenera.

Come s'è già detto la scoperta dei solfovinati e quella per conseguenza dell'acido sulfovinico è dovuta al signor Dabit, che fu dalla sua teoria dell'etere indotto a ricercare nei residui della eterificazione un acido meno ossigenato e capace di formar sali più solubili dell' acido solforico. Trattando questi residui colla creta o col carbonato di barite, ottenne difatto solfati insolubili ed inoltre sali solubili che furono poi detti solfovinati.

Qualche tempo dopo Sertuerner andò più oltre e descrisse tre varietà distinte di questo nuovo acido. I suoi risultamenti trascurati dai chimici, hanno ricevuto un'intera conferma dalle esperienze del sig. Magnus.

La natura, lungo tempo incerta, dell'acido solfovinico s'è ora presso a poco determinata; se le opinioni variano, cioè accade almeno in ristrettissime interpretazioni delle medesime formole.

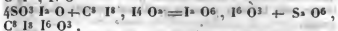
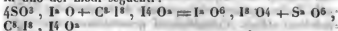
Dopo Dabit, che primo fecé conoscere l'esistenza del solfovinato, e Sertnerner che ha segnalato l'esistenza di tre varietà distinte fra questi sali, il più importante lavoro a tal proposito è quello del signor Hennell che ha fatto la prima analisti rigorosa del solfovinato di potassa. Gli altri analisi non han fatto che confermare il risultamento delle sue osservazioni su questo sale.

3218. Risulta delle esperienze del sig. Magnus, che non può formarsi l'acido solfovinico alla ordinaria temperatura, che facendo operare l'acido solforico concentrato sull'alcool; se ne ottiene il più possibile operando su l'alcool assoluto.

L'etere a freddo non forma acido solfovinico. L'etere solforico concentrato lo assorbe, ma lo restituisce intatto quando lo si diluisce d'acqua. Riscaldando il misto, se ne forma al contrario molto, come i signori Magnus e Serullas hanno osservato.

Durante la formazione dell'acido solfovinico, l'acido solforico concentrato si divide in due parti: l'una assorbe dell'acqua all'altra che si unisce sola all'alcool. Queste due quantità sono eguali; sì che la reazione si esprime in uno dei modi seguenti:

$4SO^3, I^2O + C^8I^8, I^4O^2 = I^2O^6, I^8O^4 + S^2O^6, C^8I^8, I^4O^2$

$4SO^3 I^2O + C^8I^8, I^4O^2 = I^2O^6, I^6O^3 + S^2O^6, C^8I^8I^6O^3$,

cioè 4 atomi d'acido solforico concentrato e uno d'alcool formano due atomi d'acido solforico biidratato o sesquidratato ed un atomo d'acido solfovinico.

Deriva da ciò che un eccesso d'alcool non può servire a nulla in questa reazione, e che un acido solforico che fosse biidratato, od anche sesquiidratato non darebbe acido solfovinico alla ordinaria temperatura. Risultati che l'esperienza conferma, tranne per l'acido biidratato. Non v'ha alcuna ragione positiva per rappresentare l'acido solfovinico coll'una o coll'altra delle due formole più sopra indicate, ma l'azione dell'acido solforico anidro su l'alcool è il limite al quale si ferma mi indurrebbero a propendere per la prima.

Le precedenti osservazioni e i rapporti che abbiamo indicati non si riferiscono che ad un misto d'alcool e

d'acido solforico operato senza calore, e tale, a cagion d'esempio, che si ottiene facendo evaporar l'alcool nel vuoto e assorbire il suo vapore per mezzo dell' acido solforico concentrato.

Quando si opera un rapido misto, il calore sviluppato cangia i risultati a giudicarne almeno dalle esperienze del sig. Hennell. Mescolando dell'acido solforico concentrato col suo peso d' alcool, d'una densità di o, 82, ha veduto che col calorico sviluppato, i tre quinti circa dell'acido solforico trovavansi convertiti in acido solfovinico. Se si riscalda questo misto la quantità d'acido solfovinico diminuisce, a misura che l'etere si sviluppa. Aggiungeado dell'acqua per sostituire l'etere che si evapora e prevenire la concentrazione dell'acido, si può, prolungando l'ebollizione, trovar l' acido solforico tutto intero e fare sparire l'acido solfovinico.

Hennell anzi trovò che l'acido solfovinico concentrato, misto del suo peso d'acqua, e di quattro volte altrettanto d'alcool, d'una densità di o, 82 può dare dell'acido solfovinico, non per effetto del misto, ma per una ebollizione che si è prolungata, sino ad espellere una quantità di materia eguale in peso all'alcool adoperato.

Solfovinati.

3219. Come già si è fatto notare tutti i sulfovinati sono solubili nell'acqua, e molti lo sono nello stesso alcool, il che permette di separarlo di leggieri dai corrispondenti solfati. Cristallizzano generalmente con belle forme, ma talvolta pure in pagliuzze perlate, di aspetto grasso.

Sottoposti all'azion del calorico i solfovinati alcalini si decompongono ad una temperatura di circa 200.° Si sviluppa dell'acqua, dell'acido solforoso, alcune traccie d'acido carbonico ed un olio che Serullas considera come identico con l'olio di vino pesante. A mio avviso tal questione esige nuovi studii. Rimangono per residui solfati misti di carbone.

Riscaldando certi solfovinati come quello di potassa con l'acido solforico concentrato in quantità precisamente eguale a quella che esige la saturazione della base minerale, si ottiene a detta di Hennell del vero etere solforico. Se si aggiunge al solfovinato il suo peso d'acqua per la quantità proporzionale d'acido solforico si ottiene dell'alcool puro con la distillazione. Il sig. Hennel considera queste esperienze siccome proprie a dimostrare che

l'acido solfovinico sostiene una parte essenziale nella eterificazione. La prima sembrami difatto degna dell'interessamento dei chimici.

Se riscaldasi un solfovinato con un eccesso di base alcalina idratata, si sviluppa ancora dell'alcool senza traccia di etere.

Serullas si è pure assicurato che facendo bollir lungo tempo i solfovinati con dell'acqua, che si ha cura di rinnovare, si convertono in alcool che si sviluppa ed in bisolfati o ben anche in acido solforico e solfati neutri.

I solfovinati contengono quantità d'acqua che variano. Quello di potassa ne racchiude due atomi, tutti gli altri ne contengono sei. L'analisi del primo non lascia dubbio che i solfovinati non possano essere considerati come sali a base alcoolica. Non si conosce solfovinato secco: ma bisogna dire che non si son fatti tentativi per ottenerne.

I solfovinati si preparano, sia col mezzo dei residui della formazione dell'etere solforico, sia col mezzo d'un misto d'alcool e d'acido solforico concentrato a pesi eguali: si porta questo misto alla ebollizione e lo si lascia raffreddare. L'uno o l'altro di questi liquori, saturato per mezzo dei carbonati di calce, di barite e di piombo somministra solfati insolubili che si separano col filtro e solfovinati solubili che si concentrano e che si fanno cristallizzare. Durante la evaporazione che deve farsi a vapore o a bagnomaria, bisogna andar cauti nel fuoco, se no una parte del sale si cangerebbe in alcool, acido solforico e solfato.

Procurati i solfovinati di che abbiamo fatto menzione, è facilissimo estrarne l'acido solfovinico o farli servire alla preparazione di nuovi solfovinati. Difatto basta decomporli coll'acido solforoso o coi solfati: nel primo caso l'acido solfovinico diventa libero, nel secondo forma un sulfovinato solubile ed un solfato insolubile che si separa.

3220. *Solfovinato di potassa.* Cristallizza in scaglie micacee e perlate come l'acido borico. È vischioso al tatto, d'un sapor amaro. È solubilissimo nell'acqua e s'altera poco all'aria. Riscaldato, si fonde, dà un vapore che si infiamma e lascia del solfato di potassa.

Il solfovinato di potassa si compone di:

1 at. solfato di potassa	52, 9
1 at. acido solforico	24, 3
2 at. idrogeno bicarbonato	17, 3
2 at. acqua	5, 5
	100, 0

Questa analisi è notevole perciò ch'essa è la prima che abbia dato una idea precisa della composizione de' solfovinati. È dovuta al sig. Hennell e ripetuta da Marchant. La quantità d'acqua contenuta in questo sale prova che possono considerarsi i solfovinati come sali d'alcool.

Solfovinato di soda. Somministra cristalli parallelepipedi che sfiorano all'aria, talvolta si rappiglia in masse granulose; è amarissimo. Si discioglie nel doppio del suo peso d'acqua fredda e nel suo peso d'acqua bollente.

Il solfovinato di soda è formato di:

1 at. solfato di soda	42, 7
1 at. acido solforico	24, 0
1 at. idrogeno bicarb.	17, 1
6 at. acqua	16, 2
	100, 0

Solfovinato di barite. Cristallizza in belle tavole quadrate che non si alterano all'aria, ma che perdono nel vuoto 4, 3. p. 100 d'acqua Questo sale è solubilissimo nell'acqua ed insolubile nell'alcool. Sottoposto alla distillazione dà, oltre l'acido solforoso e l'acqua empireumatica, dell'olio di vino pesante.

Lo si prepara ordinariamente neutralizzando i residui d'etere col mezzo del carbonato di barite, e ponendo il liquore espresso e filtrato in una stufa. In capo ad alcuni giorni, si ottengono cristalli brillantissimi e trasparenti, sotto forma di tavole compresse a quattro facce inalterabili all'aria. Questi cristalli riscaldati al cannello, anneriscono spandendo un odor di etere ed acido solforoso. Continuando a riscaldare, rimane uno smalto lattiginoso formato di solfato di barite.

È composto di:

1 at. solfato di barite	54, 9
1 at. acido solforico	18, 9
1 at. idrogeno carbonato	13, 4
6 at. acqua	12, 8
	100, 0

Magnus, avendo esposto questo sale all'azione d'una temperatura di 62°, 5, lo ha veduto perdere due atomi d'acqua come nel vuoto a freddo. Nei due casi, il sale residuo ritiene precisamente l'acqua necessaria a formare dell'alcool col suo idrogeno carbonato. Esposto troppo a lungo alla temperatura di 62°, 5, perde bentosto il vapor alcoolico e diventa acido, in pari tempo che si separa del solfato di barite. Quando si espone il sulfovinato di barite alla azion del vuoto ad una temperatura di 160°, perde un quinto del suo peso, ma diventa grasso e la sua costituzione si altera come con la distillazione.

Solfovinato di calce. Dopo aver saturato il residuo di etere per mezzo del carbonato di calce diluito e della calce spenta, si esprime e si filtra il liquore, che si fa poi evaporare a bagno secco sino ad una consistenza quasi sciropposa.

Se si fosse deposto un po' di gesso durante l'evaporazione, bisognerebbe filtrare di nuovo. Si espone il liquido in una capsula all'aria ed alla stufa, e il sal cristallizza in capo ad alcuni giorni in tavole quadrilatere ad angoli tronchi invariabili all'aria. La dissoluzione cristallizza lentamente, ma pure finisce con cristallizzare interamente, salvā un po' d'acqua amara che è acida. Si comprende da ciò che quando il sale è evaporato in massa, attira l'umidità.

I cristalli hanno un sapore leggiermente zuccherato, sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. Portati nel vuoto secco, perdono la loro trasparenza con dell'acqua di cristallizzazione.

Proiettato in un crogiuolo di platino rosso, questo sale arde con fiamma, la massa annerisce e rimane del solfato di calce.

Il solfovinato di calce racchiude:

1 at. solfato di calce	41, 8
1 at. acido solforico	24, 4
1 at. idrogeno bicarb.	17, 3
6 at. acqua	16, 5
	100, 0

Stando a Serullas, il solfovinato di calce, disseccandosi nel vuoto perderebbe quattro atomi d'acqua.

Se dopo averlo molto accuratamente disseccato, lo si scalda leggiermente in una storta, gonfia, diventa nero e passa nel recipiente un liquido alcoolico, empireu-

matico, accompagnato d'un olio giallo che cade in fondo dell'acqua. Questo olio non è altro che quello di vino pesante. Passa finalmente del gas acido solforoso e rimane nella storta del solfato di calce misto ad un po' di carbone.

Serullas considerava la distillazione del solfovinato di calce come quella che offre il miglior modo per procurarsi dell'olio di vino pesante.

3221. *Solfovinato di ferro.* L'acido solfovinico discioglie il ferro metallico con effervescenza e sviluppo d'idrogeno. La dissoluzione è incolora, di sapor dolciastro, e non viene precipitata dall'idroclorato di barite. Colla evaporazione spontanea si ottengono prismi a quattro facce d'un color giallo-biancastro. Questi cristalli sfiorano al contatto dell'aria e perdono in pochi giorni tutta la loro trasparenza.

Quando si adoperano residui d'etere per formare del solfato di ferro, o disciogliere frantumi di latta, deve formarsi molto sulfovinato di ferro. Ma una ebollizione prolungata lo farebbe sicuramente sparir per intero.

Solfovinato di piombo. Lo si ottiene, come già si è detto, saturando un misto d'alcool e d'acido solforico col mezzo del carbonato di piombo. Il liquore filtrato deve essere evaporato a bagno secco. Il liquido non si decompone con una leggiera ebollizione; ma continuando a farlo bollire si depone un po' di solfato di piombo. Il liquore abbandonato al contatto dell'aria si copre d'una pellicola di carbonato di piombo.

Colla evaporazione lenta rimane una massa salina, la quale attira talmente l'umidità dell'aria che cade in poche ore in deliquescenza.

Il sal disseccato esige appena la metà del suo peso di acqua per disciogliersi. È solubilissimo nell'alcool.

Somministra alla distillazione dell'olio di vino pesante e rimane del solfato di piombo misto d'un po' di carbone.

Tali sono le proprietà del prodotto ottenuto da Vogel. Boulay ed io, abbiamo avuto in tali circostanze un sale acido cristallizzato in aghi setosi.

L'esame dei solfovinati di piombo merita dunque di essere ripreso.

Solfovinato di rame. Lo si prepara direttamente facendo disciogliere il carbonato di rame nell'acido solfovinico. La dissoluzione dà colla evaporazione dei metalli azzurri in larghe tavole, solubilissime nell'acqua e

solubili nell'alcool. Questo sale non è precipitato dall'idroclorato di barite. Passa allo stato di solfato, quando lo si riscalda ad alcuni gradi al di sopra della temperatura dell'acqua bollente, od anche quando si fa bollire lungo tempo nell'acqua. È facile ottenerlo per mezzo del solfovinato di barite e del solfovinato di rame. Questo sale contiene probabilmente sei atomi d'acqua. Gliene abbiamo attribuito otto, perchè ci siamo accontentati di disseccarlo, comprimendolo entro doppi di carta ascingarina. Bisognerebbe dunque analizzarlo di nuovo, dopo averlo disseccato per semplice esposizione all'aria.

Acido etionico.

Sertuerner, *Ann. di chim. e fis.* t. XIII p. 62.

Magnus, *Ann. di chim. e fis.* t. LII p. 155.

3222. Nel 1818, quando le sperienze del sig. Dabit eransi press'a poco dimenticate, Sertuerner descrisse in modo poco chiaro, bisogna convenirne, tre acidi derivanti dall'azione reciproca dell'acido solforico e dell'alcool. Chiamava proto-etionico quello che noi chiamiamo solfovinico, e deuto-etionico, trito-etionico, due altri acidi la cui esistenza parve tanto incerta che vi si diè poca attenzione. Il sig. Magnus però ha trovato in questi ultimi tempi gli acidi del sig. Sentuerner, o almeno qualche cosa d'analogo.

Descriveremo questi nuovi corpi, chiamando il primo acido etionico, ed il secondo acido isetionico. Si vedrà difatto che sono isomerici non solo fra essi ma altresì, secondo me, con l'acido solfovinico propriamente detto. Non ne differiscono che per l'acqua.

Questi due nuovi acidi risultano dall'azione dell'acido solforico anidro su l'alcool.

Se si fa passare dell'acido solforico anidro nell'alcool assoluto, si sviluppa, quando la temperatura è elevata, dell'acido solforoso ed un odore d'olio dolce di vino. Ma impedendo l'elevazione della temperatura, e conducendo lentamente l'operazione, tutto l'acido solforico è assorbito dall'alcool e si forma un liquido oleagginoso senza sviluppo d'alcun gas. Se si è adoperato troppo poco alcool, si formano cristalli d'acido solforico anidro, che si conservano lungo tempo sotto il liquido di cui abbiamo parlato e si disciolgono quando vi si aggiunge dell'alcool. Quando questo fu messo dapprima in quantità sufficiente, il liquido che si produce si mescola all'acqua senza sviluppo sensibile di calorico.

Saturando questa dissoluzione acquea colla barite si ottiene un precipitato considerevole di solfato di questa base, ed in pari tempo un sale solubile di barite, che si decompone facilissimamente, e che non può evaporarsi che nel vuoto.

Questo nuovo sale contiene dell'acido solforico, ma non così del solfovinato di barite, perchè quello è solubile nell'alcool, cristallizza e dà ad un'alta temperatura dell'acido solforoso e dell'olio dolce. Il nuovo sale al contrario non si discioglie nell'alcool, non può in alcun modo essere condotto a cristallizzazione, non somministra olio dolce quando lo si porta ad un'alta temperatura, ma solamente dell'acido solforico in gran quantità e spande un odor empireumatico particolare.

Contiene, a detta di Magnus,

2 at. acido solforico	41, 3
1 at. barite	39, 4
8 at. carbonio	12, 6
8 at. idrogeno	2, 1
2 at. acqua	4, 6
	100, 0

La formazione del nuovo acido contenuto in questo sale ha luogo in tal modo che su quattro atomi d'acido solforico anidro adoperati, tre ve ne sono che si cambiano in acido etionico, ed uno che si idrata come esprime la formola seguente:

Materie adoperate	Acido etionico	Acido solforico idratato
$8\ SO^3$	$6\ SO^3$	$2\ SO^3$
$3\ I^8\ C^8\ ,\ I4\ O^2$	$3\ I^8\ C^8\ ,\ I^2\ O$	$I^6\ O^3$

Facendo passare dell'acido solforico anidro nell'etere, si ottiene un liquido giallo, analogo a quello somministrato dall'alcool. Si unisce con l'etere in tutte le proporzioni: l'acqua però ne separa questo etere in eccesso, e in pari tempo dell'olio di vino pesante, prodotto dalla reazione. Il liquido acqueo trattato col barite somministra del solfato e dell'etionato di barite.

La formazione dell'olio di vino pesante e quella dell'acido etionico, in questa circostanza, possono gettare una gran luce su la teorica degli eteri, se, come avviso, la prima si rappresenta con SO^3, $C^8\ I8$, $I^2\ O$, e la seconda con SO^3, $C4\ I4$, $IO\ 1/2$, perchè l'uno e l'altra risulteranno dall'unione pura e semplice dell'acido solforico con l'etere. Non dovrebbe dunque prodursi acido solforico idratato senza reazione.

L'etionato di barite si decompone con un'estrema facilità, dando del solfato di barite soprattutto a caldo. La decomposizione dell'acido etonico libero si fa ancora più facilmente. Uno dei prodotti i più notevoli di questa decomposizione, è un acido isomerico con l'acido etionico.

Acido isetionico.

Magnus, *Ann. di chim. e fis.*, t. LII, p. 155.

3223. Questo nuovo acido, intravveduto da Sertuerner, fu riconosciuto da Magnus nei prodotti che derivano dalla alterazione provata dall'etionato di barite col calore.

Facendo bollire una dissoluzione di questo sale, e saturandola poi di nuovo col barite, per sbarazzarsi dell'acido solforico divenuto libero, si ottiene del solfato di barite in abbondanza ed un sale solubile di questa base che contiene dell'acido solforico. Questo cristallizza e si distingue essenzialmente, sia dal solfovinato di barite, sia dall'etionato che gli ha dato origine. Si discioglie difficilmente nell'alcool, e però più facilmente dell'etionato, sicchè se la composizione di questo ultimo non fu completa e si abbia un misto di due sali, si può seperarli col mezzo dell'alcool concentrato, adoperato in grande quantità.

L'isetionato di barite cristallizza facilmente d'una dissoluzione alcoolica o d'una dissoluzione acquosa. Può senza decomporsi e senza perder acqua resistere ad una temperatura di 200.° Se si innalza di più la temperatura, si gonfia innalzandosi in modo singolare, annerisce, sviluppa un liquido che non fu analizzato, ed esala un odor penetrante particolare.

Questo sale possiede la proprietà di detonare violentemente, quando si unisce con del clorato di potassa o del salnitro e che si riscalda il mescuglio. Una proporzione abbastanza forte di carbonato di soda non toglie questo effetto, e però non fu possibile determinare con perfetta esattezza la quantità d'acido solforico che contiene questo sale. Il processo che meglio riesce consiste nel ridurre in polvere ben fina un misto di questo sale con tre volte il suo peso di salnitro, ed una somigliante quantità di carbonato di soda, a gettarlo in piccole porzioni in un crogiuolo di platino anticipatamente riscaldato, e a ricoprir prontamente ogni volta il crogiuolo.

Magnus ha trovato coll'analisi

Acido solforico	41, 5
Barite	39, 6
Carbonio	12, 8
Idrogeno	2, 0
Acqua	2, 8
	100, 7

il che stabilisce una perfetta identità di composizione tra questo sale e il precedente.

3224. Da quanto precede vedesi come lo studio dell'acido solfovinico, etionico, iseticonico sia loutano dall'essere compito. Sarebbe dunque imprudenza l'asserire che non accadranno cambiamenti nel modo di considerar questa classe di corpi. Nello stato presente dell'esperienza acquistata sul conto loro, si può nondimeno accertare, che considerandoli come bisali d'idrogeno bicarbonato isomerico, si dà una precisa idea della loro costituzione. Ma fra essi ve ne sono forse di quelli che saranno uniti più tardi all'acido particolare, ottenuto da Mitscerlich col mezzo del benzino e dell'acido solforico anidro.

In ogni caso importa variar di più i sali formati da questi acidi, ed accuratamente analizzarli. Importa soprattutto di studiar l'azione dell'idrogeno bicarbonato puro sull'acido solforico idratato o anidro, e di verificare se forma nuovi acidi o uno di quelli già descritti.

Si vedrà nell'articolo seguente che il solfato neutro di idrogeno bicarbonato non è conosciuto. Siam però sulla buona strada per ottenerlo, e sarebbe sotto questo rapporto d'alto interesse l'esaminare accuratamente la natura degli olii che si ottengono distillando i solfovinati.

Etere solfatico.

È il *solfato di idrogeno carbonato* di Serullas, *l'olio di vino pesante* degli antichi. Mi varrò a preferenza di quest'ultima denominazione, e ne vedremo poi il motivo.

Hellot, *Mem. dell'Accademia delle Scienze*, anno 1739, p. 62.

Dabit, *Ann. di chim.*, t. XXXIV, p. 303.

Vogel, *Gior. di farm.*, t. VI, p. 1.

Hennell, *Ann. di chim. e fis.* t. XXXV, p. 154.

Serullas, *Ann. di chim. e fis*, t. XXXIX, p. 159.

Liebig, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLVII, p. 194.

3225. Sembra che la materia di cui qui si tratta, fosse già conosciuta da Paracelso che indicavala sotto il nome

di olio dolce di vetriolo. Più tardi, le si è dato quello di *olio dolce di vino*, che le è rimasto sino adesso.

Fra i chimici che hanno lavorato su quest'olio, Hellot è quello che se ne è più a lungo occupato. E però sono a lui dovute parecchie osservazioni importanti tenute per nuove in questi ultimi tempi.

Hellot ha benissimo veduto che distillando l'alcool con dell' acido solforico concentrato, si forma una materia oleaginosa più pesante dell' acqua, ma che a contatto di una gran quantità d'acqua diventa più leggiera di questo liquido in capo a qualche tempo. Sembrerebbe pure che Hellot non avesse ignorato la facoltà cristallizzabile di quest'olio più leggiero, perchè dalle sue sperienze ha ottenuto una specie di canfora che ricorda il prodotto analogo nuovamente osservato dai signori Hennell e Serullas.

Che che ne sia, dal lavoro di Hellot sino a questi ultimi tempi l'olio di vino non avea eccitato alcuna attenzione, e malgrado alcune ricerche recenti ed accuratamente istituite, questa materia è ancora ben lontana dall'essere conosciuta.

Ad ottenere l' olio di vino pesante, Serullas distilla un misto d'una parte d'alcool e due parti e mezzo di acido solforico concentrato. Si forma un po' d'etere, poi un liquido eleoso giallo, accompagnato da un liquido acqueo ed acido, ora più pesante ed ora più leggiero di lui.

Si decanta questo liquido oleoso: lo si lava con acqua fredda: lo si decanta di nuovo e lo si colloca sotto la macchina pneumatica accanto a due capsule che contengono l'una dell' acido solforico concentrato e l'altra della potassa in pezzi. L'acido solforoso, l'acqua, l'alcool, l'etere stesso, se ne racchiudesse, sono assorbiti poco a poco ed in capo ad uno o due giorni la materia è pura o almeno quanto per adesso può esserlo.

L'olio di vino presenta variazioni nel suo colore che sono singolarissime. A momento in cui si riunisce nei recipienti è giallo: nel vuoto prende diverse modificazioni successive di verde e azzurro. Esposto all'aria poi perde il suo colore; riposto nel vuoto, o riscaldato, si rappiglia.

Ha un odor aromatico penetrante, un sapore un po' amaro: è solubile nell'alcool e nell'etere, ma non nell'acqua. La sua densità è di 1,133. La sua composizione

è variabilissima, come può giudicarsi dalle analisi seguenti:

	Hennell	Serulles	Liebig	Dumas
Carbonio	53, 7	33, 0	33, 2	45, 3
Idrogeno	8, 3	5, 5	5, 4	7, 9
Acido solforico	37, 0	55, 0	55. 6	»
Acqua	»	6, 1	5. 8	»
	99, 0	99, 6	100, 0	

Aggiungo che questo prodotto non m'ha dato la stessa composizione delle due consecutive preparazioni: sicchè è evidente non essere un misto.

È a presumere che quest'olio racchiuda il vero etere solforico (1) o solfatico SO^3, $C^8\ I^8$, $I^2\ O$; ma misto con un carburo d'idrogeno che si trova in dissoluzione, e la cui proporzione è varia. Tale è almeno la nostra opinione. Il vero etere solfatico conterrebbe:

1 at. acido solforico	501, 16	51, 6
8 at. carbonio	306, 08	31, 5
10 at. idrogeno	62, 50	6, 8
10 at. ossigeno	100, 00	10, 1
	969, 74	100, 0

Serullas pare esservisi molto accostato, ma per caso, perchè seguendo scrupolosamente il suo metodo non si ottengono che svariatissimi prodotti.

L'olio di vino pesante ne offrirà dunque proprietà miste, dipendenti ad un tempo dalla presenza del carburo di idrogeno e da quella dell'etere solfatico che contiene.

Abbandonato sotto l'acqua, o posto in ebollizione con dell'acqua, si converte poco a poco in acido solfovinico, e probabilmente alcool, in pari tempo che si separa più o meno di questo carburo d'idrogeno oleoso e più leggiero dell'acqua. Ben inteso però che se si prolunga l'ebollizione si forma solamente dell'acido solforico, dell'alcool e dell'olio leggiero, sendo tutto l'acido solfovinico distrutto.

Se si riscalda l'olio pesante con degli alcali disciolti si converte in solfovinato, alcool forse, e l'olio leggiero divenuto libero si separa.

(1) Non potendo servirmi del termine *etere solforico*, che sarebbe la parola opportuna per indicare il solfato d'idrogeno carbonato corrispondente egli eteri, ho pensato che una modificazione leggiere fatta a questo termine, renderebbe ogni confusione impossibile e gli lascerebbe tutto intero il suo significato. NOTA DELL' AUTORE.

Il potassio non opera a freddo su l' olio pesante: a caldo, si forma del solfuro di potassio e del solfato di potassa.

Se si potesse ottenere l'etere solfatico puro, darebbe, sotto l'influenza dell'acqua o della potassa, dell'alcool o dell'acido solfovinico o del solfovinato di potassa, senz'olio, come accade col solfato neutro di metileno.

Serullas considera l'olio ottenuto distillando i solfovinati come identico con l'olio di vino pesante descritto, ma si comprende che tale opinione non ha più importanza dacchè l'ultimo di questi corpi è sì variabile esso medesimo.

Olio di vino leggiero.

3226. Si è veduto che l'olio di vino pesante, posto a contatto coll'acqua o cogli alcali disciolti somministra un olio leggiero che esisteva, probabilmente come misto nel prodotto. Quale ne sia l'origine, quest'olio leggiero è interessantissimo.

È giallo come l'olio d'oliva, di cui offre quasi la consistenza. Possede un odor proprio, che sviluppasi quando lo si scalda o lo si sfrega fra i diti. La sua densità è eguale a 0,917 oppure 0,920. Stando a Serullas bolle a 280,° ma credo che il suo punto d'ebollizione sia variabile. Solidifica a 35° al disotto di zero. Non è conduttore di elettrico quando è secco. Macchia la carta come gli olj grassi.

Stando ad Hennell ed a Serullas, contiene il carbonio e l'idrogeno atomo ad atomo, come l' idrogeno bicarbonato.

Quando si è trattato l'olio pesante coll'acqua in modo da privarlo del suo etere solfatico, e questo è interamente convertito in acido solforico, si può, abbandonando l'olio leggiero o l'acqua acida a sè stessa, procurarsi un nuovo prodotto. Si mette il tutto in una capsula che si dispone in luogo fresco. In inverno veggonsi da un giorno all'altro numerosi cristalli comparire in mezzo all' olio. Sono prismi incrociati in tutti i sensi. In capo ad alcuni giorni si può toglierli e asciuttarle su carta ascingarina.

Questa nuova sostanza è brillantissima: cristallizzata in lunghi prismi trasparenti, è senza sapore, friabile, scricchiolante sotto il dente.

Riscaldato prende un odor aromatico particolare, analogo a quello dell'olio dolce di vino. Fonde a 110,° e si

volatilizza a 260.° L'alcool, l'etere lo disciolgono, ma l'acqua è impotente sur esso. La sua densità è eguale a 0.980.

Hennell e Serullas hanno analizzato questo singolare prodotto. Trovano tutti due, ma soprattutto quest'ultimo, che è isomerico coll'olio leggiero, e per conseguenza coll'idrogeno bicarbonato, col metileno coll'idrogeno quadricarbonato, con la paraffina, con l'olio di rose solido; perchè in tutti questi sì diversi corpi il carbonio e l'idrogeno sono uniti atomo ad atomo.

Quale rapporto v'ha, se pure ve ne ha, tra l'etere solfatico e questi due carburi d'idrogeno liquido o solido. L'esperienza sinora non ci dà campo a rispondere a tale dimanda.

Acido fosfovinico.

Lassaigne, *Ann. di chim. e fis.*, t. XIII, p. 294.
Pelouse, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLII, p. 37.
Liebig, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIV, p. 31.

3227. Le antiche sperienze di Boullay padre, avendo provato esser possibile convertir l'alcool in etere per mezzo dell'acido fosforico, si venne nel natural pensamento di cercar se esistessero i fosfovinati. Le prime esperienze di questo genere son dovute al sig. Lassaigne. Ma devonsi a Pelouse le esperienze le più decisive e le più estese su questa classe di sali, di cui ha determinata la vera costituzione.

Si prepara l'acido fosfovinico con un processo analogo a quello che somministra l'acido fosfovinico.

Dopo aver fatto disciogliere il fosfovinato di barite nell'acqua, vi si versa poco a poco dell'acido solforico diluito, sino a che più non produca precipitato. Si filtra e si evapora il liquore, dapprima a fuoco nudo, poi nel vuoto disseccato coll'acido solforico. Si ottiene un liquido che ridotto alla consistenza d'un olio denso, non può concentrarsi di più, ma che però si decompone alla consueta temperatura nel vuoto come l'acido solfovinico.

Si può pure procurarsi quest'acido decomponendo il fosfovinato di piombo coll'idrogeno solforato.

È un corpo di sapor mordente e acidissimo, senza odore, senza colore, di consistenza oleaginosa che arrossa fortemente il color azzurro del tornasole. È solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, nell'alcool e nell'etere: può resistere perfettamente ad una ebollizione prolungata, quando è disciolto in parecchie volte il suo volume

d'acqua. Si decompone al contrario in questa stessa temperatura quando è al suo massimo di concentrazione, e dà sulle prime un misto d'alcool e d'etere, poi del gas idrogeno carbonato, tracce d'olio dolce di vino e un residuo d'acido fosforico misto di carbone.

Non se ne è ottenuto in bastevole quantità allo stato solido per essere analizzato. Si formano però cristalli in quello che è concentratissimo. Un freddo di 22° non ne anmenta la quantità.

L' acido fosfovinico coagula l' albumina. Non si è notata la più leggiera differenza nell'acido fosfovinico e nei fosfovinati preparati cogli acidi fosforico e parafosforico.

L'acido fosfovinico diluito di acqua e posto in contatto a freddo con del zinco e del ferro dà uno sviluppo abbondante di gas idrogeno e forma un fosfovinato di protossido di ferro e di zinco. Sviluppa l' acido carbonico da tutti i carbonati, e forma coi loro ossidi sali la più parte solubili.

L'acido solforico e l'acqua di barite non turbano la sua dissoluzione acquea. Questo acido è un bisale, appunto come l'acido solfovinico, cioè formato di C^8 I^8, F^2 O^5 e d'una quantità d'acqua che non è determinata.

Fosfovinati. I fosfovinati che si è avuto occasione di studiare sono sali sesquibasici. Possedono proprietà molto analoghe a quelle dei solfovinati. I fosfovinati alcalini e terrosi sono quasi tutti solubili nell'acqua. Così accade della maggior parte degli altri.

E però il cloruro di magnesia, il protocloruro e il percloruro di ferro, i cloruri di niccolo, di platino, di rame, d'oro non sono precipitati dalla loro dissoluzione acquea dal fosfovinato di barite. Questo sale forma al contrario i precipitati più o meno abbondanti nei sali di stagno al minimo, nei sali mercuriali, in quelli d'argento, di piombo e di calce.

Tutti i fosfovinati per tal modo preparati per doppia decomposizione si disciolgono negli acidi indeboliti.

I solubili, come quelli di potassa, di soda, d'ammoniaca s'ottengono facilissimamente decomponendo col fosfovinato di barite i solfati di queste basi diverse.

3228. *Fosfovinato di barite.* Ad ottener questo sale, che serve di punto di partenza alla preparazione di tutti questi prodotti, si fa un misto di 100 g. d'alcool a 95° centesimali, e di 100 g. d'acido solforico, la cui consistenza deve esser quella d'un sciroppo densissimo: si man-

tiene un tal misto per alcuni minuti ad una temperatura di 60 ad 80.° In capo a ventiquattr'ore, si diluisce di sette ad otto volte il suo volume d'acqua e lo si neutralizza col carbonato di barite ridotto in polvere fina. Si porta poi il liquore alla ebollizione per volatilizzare l'eccesso d'alcool: lo si lascia raffreddare sino a 70° circa e lo si filtra. Col raffreddamento si vede cristallizzare un bellissimo sale bianco che ordinariamente si deposita sotto forma di lamine esagonali. È il fosfovinato di barite.

Questo sale una volta ottenuto, si adopera facilmente alla preparazione d'altri fosfovinati, e a quella dell'acido fosfovinico.

Il fosfovinato di barite è bianco, senza odore, di sapor dispiacevole, salato ed amaro in pari tempo, come quello di tutti i sali baritici solubili. Sfiora nell'aria, ma con estrema lentezza. È insolubile nell'alcool e nell'etere che lo precipitano immediatamente dalla sua acquea dissoluzione.

La sua solubilità nell'alcool è notevole in ciò che non cresce colla temperatura ed offre un massimo verso i 40° e un altro verso i 55°. Al di sopra ed al disotto di questi termini la sua dissoluzione saturata lascia precipitar del sale. Ecco il prospetto di tale solubilità.

Cento parti d'acqua ne disciolgono

a 0°	3, 40 parti
5°	3, 30
20°	6. 72
40°	9. 36
50°	7, 96
55°	8, 89
60°	8, 08
80°	4, 49
110°	2, 80

Pelouse, l'opera del quale ne serve di guida, si provò a descrivere la curva di una tale solubilità: i due massimi che vi si fan vedere sembrano indicare qualche errore sfuggito nella determinazione della solubilità per i punti compresi tra i 40° e 55°.

Sottoposto all' azion del calorico, questo fosfovinato perde una parte della sua acqua di cristallizzazione, cioè i 30 centesimi del suo peso, e prende l'aspetto brillante di perla. Non comincia a decomporsi che poco a poco al di sotto del rosso oscuro, e dà allora dell'acqua, dei gas idrogeni carbonati, delle tracce appena sensibili d'alcool e d'etere, ed un residuo consistente in un misto

di solfato neutro di barite e di carbone divisissimo. Non si forma nè olio dolce di vino nè idrogeno solforato.

Il fosfovinato di barite cristallizza sotto diverse forme derivate tutte da un prisma brevissimo a base romboidale.

L'acido nitrico posto a contatto a freddo col fosfovinato di barite, lo rende opalino. V'ha formazione di acido solfovinico e di nitrato di barite, che si può facilmente isolare, per mezzo dell'alcool, nel quale è insolubile.

Il fosfovinato di barite, disseccato e riscaldato con del carbonato di potassa, non dà alcool come il solfovinato della medesima base. Il misto non si distrugge e non comincia ad annerirsi che un po' prima del rosso oscuro, senza che la presenza del carbonato di potassa entri per qualche cosa nel fenomeno.

Dalle analisi dei sig. Pelouse e Liebig, il fosfovinato di barite è formato di:

1 at. fosfato neutro di barite	2806, 0	60, 7
8 at. carbonio	306, 0	6, 6
10 at. idrogeno	62, 6	1, 3
1 at. ossigeno	100, 0	2, 2
12 at. acqua	1350, 0	29, 2
	4624, 5	100, 0

Questa formola mostra immediatamente, qual sia la quantità che il sale perde alla disseccazione, a 200°, per esempio. È di 29, 1 secondo il sig. Liebig e di 30, 5 stando a Pelonze. Il sal disseccato contiene dunque $F^2 O^5 + 2 BaO + I^8 C^8 + I^2 O$. I due atomi d'acqua che rimangono non se ne vanno che al momento in cui il sale si decompone.

3229. Pelonze ha somministrato i dati principali dell'istoria dei fosfovinati seguenti.

Il fosfovinato di potassa cristallizza molto a stento e confusissimamente. È deliquescente e fusibile nella sua acqua di cristallizzazione. Così dicasi di quello di soda.

Quello di calce è pochissimo solubile e si precipita sotto forma di laminette estremamente brillanti e micacee; quando si versa del fosfovinato di barite nel nitrato o dell'idroclorato di calce. Si discioglie facilissimamente nell'acqua acidulata coll'aceto o coll'acido fosfovinico.

Il fosfovinato di stronziana cristallizza difficilmente. È molto meno solubile nell'acqua bollente che nella tiepida.

Contiene dell'acqua di cristallizzazione in cui la quantità non fu determinata. L'alcool lo precipita dalla sua dissoluzione acquea.

Il fosfovinato d'argento rassomiglia molto, quanto all'aspetto ed alla solubilità, a quello di calce, e si ottiene facilmente per doppia decomposizione col nitrato d'argento e il fosfovinato di barite. Contiene acqua di cristallizzazione.

Quello di piombo è più insolubile di tutti e si precipita senz'acqua di cristallizzazione, ma coi due atomi di acqua, che ritiene il fosfovinato di barite secco.

Tutti questi sali esigono nuove ricerche.

Etere iponitroso.

NAVIER, e GEOFFROY. *Mem. dell'Accad. di Parigi* 1742.

BOGUES, *Gior. di fis.* t. I, p. 478.

WOULFE, *Gior. di fis.* t. XXV, p. 352.

PELLETIER, *Gior. di fis.* t. XXVI, p. 457.

DEYEUX, *Ann. di chim.* t. XXII, p. 144.

PROUST, *Ann. di chim.* t. XLII, p. 232.

THENARD, *Mem. d'Aracail.* t. I, p. 75 e 359.

BOGLIONE LAGRANGE, *Ann. di chim. e fis.* t. XII, p. 109.

DUMAS e P. BOULLAY, *Ann. di chim. e fis.* t. XXXVII, p. 19.

3230. L'etere iponitroso, che indicasi pure sotto i nomi d'etere nitrico e d'etere nitroso sembra essere stato ottenuto per la prima volta da Paracelso. Fu scoperto di nuovo da Kunkel che ne fa menzione circostanziatamente in una sua lettera pubblicata nel 1681. Ma questa scoperta era totalmente dimenticata, quando nel 1742, Navier, medico a Chalons, eccitò l'attenzione dei chimici su questa materia e diè un nuovo processo per la sua preparazione.

D'allora in poi l'etere iponitroso è divenuto argomento delle investigazioni di un gran numero di chimici e fra quelli che hanno contribuito a perfezionare le nostre cognizioni su questo corpo bisogna citare in primo ordine Thenard che fe conoscere il primo le sue vere proprietà. L'analisi di questo etere fu fatto da P. Boullay e da me all'occasione del nostro lavoro sugli eteri composti.

La difficoltà e, si può anche aggiungere, i pericoli che presenta la preparazione dell'etere iponitroso, han dato origine ad un grandissimo numero di ricette e di processi per ottener questo prodotto. Mi limito a qui de-

scrivere le principali, seguendone più che sia possibile l'ordine cronologico.

Il processo di Navier, che è il più anticamente conosciuto, consiste a prendere una bottiglia di Sevres, di vetro fortissimo, e a versarvi 12 oncie d'alcool concentrato, poi ad aggiungervi a diverse riprese otto oncie di acido nitrico agitando ogni volta il misto e tenendo le bottiglie immerse nell'acqua fredda o meglio ancora nel ghiacoio. Si tura la bottiglia con un turacciolo sopraccoperto di pelle e tenuto fortemente in luogo coll'aiuto di funicelle. Il misto è abbandonato a sè medesimo in un luogo appartato, perchè accade sovente esplosione. In capo a quattro o sei giorni, quando più non vedesi alcun movimento nel liquido, si fora il turacciolo con una punta per lasciar sviluppare poco a poco il gas. Quando il gas è interamente dissipato, si leva il turacciolo e si versa il liquido in un imbuto che si tien fermo col dito alla sua parte inferiore: l'etere forma alla superficie del liquido uno strato che si raccoglie.

Non insisterò più oltre sugli inconvenienti che offre questo processo e sul pericolo che presenta nella sua esecuzione, l'ho citato come processo storico e non come consueto processo.

Il dottor Black ha proposto di versare in una fiala di vetro una quantità conveniente d'acido nitrico fumante, poi su quest'acido uno strato d'acqua e su quest'ultimo liquido dell'alcool, operando colle precauzioni necessarie per avere nella fiala tre strati bene distinti. La boccia è inoltre tenuta aperta affinchè i gas possano svilupparsi di mano in mano che si formano. La reazione s'opera gradatamente ed capo a 10 o 12 ore è interamente terminata, e l'etere formato si trova alla parte superiore del vaso.

Woulfe fa un misto di 8 once d'alcool e 6 di acido nitrico, ed introduce questo misto in un màtraccio di collo altissimo al quale si adatta l'apparecchio che porta il suo nome. L'etere si prepara pure in questo modo senza l'aiuto del calorico.

Lo stesso chimico ha indicato il processo seguente: si mettono in una storta 4 libbre di nitro in polvere: poi vi versa poco a poco un misto di 4 libbre di acido solforico e 3 libbre e mezzo d'alcool: questo misto fu preparato anticipatamente perchè bisogna evitare di adoperarlo caldo. La storta comunica inoltre con un apparecchio somigliante a quello della preparazione dell'etere solforico.

Al momento in cui si versa il misto sul nitrato di potassa, sviluppasi molto gas, l'etere comincia a distillare e l'operazione si fa tutta intera senza aver bisogno di riscaldare la storta. Bisogna aver cura di non versare che piccolissima quantità di misto ad un tempo per non incorrere in qualche sinistro.

Laplanche distilla un misto di nitro e d'acido solforico e fa passare l'acido nitrico in vapori in una boccia contenente dell'alcool e poi distilla questo alcool per ritirarne l'etere iponitroso che vi ha preso origine.

Il processo seguente indicato da Chaptal e perfezionato da Proust fu a lungo seguito. Si prende una grande storta, alla quale si luta un pallone di vetro munito di un tubo di sicurezza. Questo primo pallone comunica per mezzo d' un tubo con un secondo pure munito d' un tubo di sicurezza, al quale sono adattate tre boccie di Woulf. Ognuna d'esse è metà piena di alcool. Si versa nella storta un misto di 32 parti d'alcool e di 24 di acido nitrico a 1, 3 di densità. Si scalda poi col mezzo d' un fornello che si colloca sotto la storta e si ritira appena la ebollizione comincia. Il prodotto etereo trovasi principalmente ritenuto dall' alcool nella prima boccia. Si satura questo liquido con un alcali e se ne separa l'etere colla distillazione.

Buglione Lagrange consiglia di porre in un matraccio un misto di parti eguali d'acido nitrico a 36° e di alcool a 40°, e di farvi passare una corrente di deutossido d' azoto preparato col mezzo de'bruscoli di rame e dell'acido nitrico. In seguito al matraccio contenente il misto alcoolico si colloca un apparecchio di Woulfe, le cui bocce sono piene a metà di una dissoluzione di sal marino e collocate in un misto refrigerante. Il deutossido d'azoto è assorbito in parte passando nel matraccio; il misto si scalda poco a poco e dichiarata una volta l' ebollizione l' etere distilla copiosamente. Stando a Buglione Lagrange 8 oncie d' alcool e altrettante d' acido han dato tre oncie d'etere iponitroso.

Si ottiene questo etere mescolando in piccole porzioni dell'alcool e dell'acido nitroso proveniente dalla decomposizione ignita del nitrato di piombo disseccato.

3231. Finalmente il processo seguente dovuto al signor Theuard è ora generalmente adottato. Si pongono in una storta di grande capacità 500 gradi d'alcool a 35° e altrettanti d'acido nitrico a 32.° Questa storta comincia per mezzo di tubi con cinque boccie disposte a mo' d'appa-

recchio di Woulfe; la prima boccia è vuota e le quattro altre sono a metà piene d'acqua saturata di sale. Ciascuna d'esse è inoltre collocata in un vaso circondato da un misto di ghiaccio e sal marino.

Quando l'apparecchio è per tal modo disposto si riscalda la storta per mezzo di alcuni carboni incandescenti e tosto la ebollizione del liquore comincia. Si ritira subitamente il fuoco e siccome la reazione va sempre crescendo si è per lo più obbligati di moderarlo, versando di quando in quando dell'acqua fredda sulla storta. Senza di tale precauzione l'azione diventa tanto tumultuosa che la storta non resistendo per lo più alla espansione dei gas che si producono finisce col rompersi fragorosamente.

L'operazione è terminata quando l'ebollizione cessa da sè medesima; rimane nella storta un residuo che forma un po' piu del terzo della quantità d'alcool e d'acido adoperati. Si luta l'apparecchio e si trova nella prima boccia un liquido giallastro formato d'alcool, d'acqua, d'acido nitroso, nitrico e d'etere iponitroso: il secondo contiene quasi tutto l'etere che soprannuota all'acqua salsa con un po' d'acido e d'alcool.

La terza boccia non dà che uno strato sottilissimo di liquido etereo. Si separano questi differenti strati col mezzo d'un imbuto affilato, si riuniscono e si distilla il tutto coll'aiuto d'un leggerissimo calore raccogliendo il primo prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio. L'etere che passa è puro quando fu posto in digestione per una mezz'ora con calce viva in polvere, che gli toglie alcune tracce d'acido.

Un misto di 500 gr. d'alcool e di 500 gr. d'acido nitrico somministra circa 100 grani d'etere puro.

Aggiungerò che più la quantità del misto su cui si opera è picciola, più l'operazione è facile a condursi, e più si ottiene in proporzione del prodotto: il che si comprende facilmente in ragione della violenza con cui la reazione si opera. Operando su 200 grani d'acido nitrico e 200 gradi d'alcool a 40° in una storta della capacità di tre pinte, diventa inutile raffreddare la storta innaffiandola d'acqua, se si ha cura di sopprimere il fuoco appena la reazione comincia. L'operazione procede allora tranquillamente e l'etere si condensa per intero nella prima boccia raffreddata che contiene l'acqua salsa. Si possono dunque allora sopprimere le altre, il che rende più comoda l'operazione, sendo l'apparecchio meno com-

plicato e la compressione molto minore. Dalla quantità di misto più sopra citata si hanno 45 a 50 gr. circa d'etere purificato così conosciuti processi.

Non ho bisogno di dire che in questa operazione si adopera dell' acqua salsa, perchè non si congela, come farebbe l'acqua comune nel contatto del misto refrigerante.

Indipendentemente dall'etere iponitroso si produce nella corrente della reazione dell'acqua, dell'azoto, del protossido d'azoto, del deutossido d'azoto, dell' acido nitroso, dell'acido carbonico, dell'acido acetico ed una certa quantità d' etere acetico, da cui non si può purgare l'etere iponitroso che ponendo a profitto la differenza di volatilità tra questi due corpi.

Fra i diversi prodotti che rimangono nella storta, ve n'è uno indicato sotto il nome di cristalli di Hierne e che parecchi chimici hanno riconosciuto per acido ossalico. Thenard non ha incontrato questo corpo nei residui esaminati se non dopo avere spinta la distillazione quasi a secco. Sembra dunque che questo prodotto sia solo accidentale e non prenda origine che in circostanze consecutive alla principal reazione.

Questo stesso residuo contiene pure una materia facilissima a carbonizzare e che non fu studiata.

L'etere iponitroso, qual si ottiene da uno di questi processi che furono descritti, contien sempre in dissoluzione, quando non è rettificato, una quantità d' acido nitroso più o meno grande secondo il processo adoperato per prepararlo. Lo si sbarazza da questo ultimo lasciandolo stanziare su la calce viva o su la barite in polvere e distillandolo poi su questi alcali.

Deyeux trattando coll' acido solforico del carbonato d' ammoniaca sul quale avea distillato dell' etere iponitroso gregio, ha notato l'apparizione di goccie oleose di sconosciuta natura. Ha notato lo stesso olio saturando con un acido la potassa, sulla quale avea lasciato dimorare qualche tempo il suo etere gregio.

L'etere iponitroso riesce proprio identico, quando lo si prepara con diverse ricette? Tale quistione merita d'essere esaminata con qualche attenzione.

3232. L'etere iponitroso puro è un liquido d'un color giallo debole, di forte odore, che quando è dilutissimo, ricorda l' odor del pomo. La sua densità è eguale a 0, 886 a 4.° c.

È volatilissimo, perchè bolle a 21° c. sotto la pressione

di o, 76. Così questo corpo può divenir gasoso alla temperatura ordinaria della state: versato sulla mano, entra subito in ebollizione e sparisce producendo un freddo considerabile. Si può distillarlo in una storta riscaldata semplicemente colla mano. Prende fuoco facilissimamente ed arde con fiamma gialla e senza residuo. È senza azione sulla carta di tornasole.

Entro alcuni giorni, in una boccia chiusa subisce una alterazione sensibile e diventa acido. L'acqua accelera singolarmente questa decomposizione.

L'acqua ne discioglie una piccola quantità e prende un forte odor di pomo: in pari tempo un'altra parte dell'etere è decomposta dando origine all'acido nitrico che rimane in dissoluzione nell'acqua e al deutossido d'azoto che si sviluppa. Se si mette l'etere iponitroso in contatto con una dissoluzione di potassa, si ottiene in capo ad un tempo brevissimo dell'iponitrito di potassa o dell'alcool che si rigenera. Thenard ha sempre notato quantità d'acido acetico notevolissimo fra i prodotti della decomposizione operata, sia per mezzo dell'acqua pura sia per mezzo d'un alcali. Non si sa se questo acido acetico sia accidentale e provenga da una piccola quantità d'etere acetico che si trovasse disciolta nell'etere iponitroso, oppure se ha preso origine nella decomposizione di questo medesimo etere. Sembra inoltre che l'etere adoperato da Thenard non sia stato purificato per distillazione, solo modo conosciuto di sbarazzarlo dall'etere acetico da cui può essere accompagnato.

L'ammoniaca è impotente sopra di lui.

L'etere iponitroso presenta la composizione seguente:

8 at. carbonio	306, 1	oppure	32, 38
10 at. idrogeno	62, 5		6, 60
2 at. azoto	177, 0		18, 72
4 at. ossigeno	400, 9		42, 30
1 at. etere iponitroso	945, 6		100, 00

1 at. id. bicarbonato	356, 1	oppure	37, 66
1 at. acido iponitroso	477, 0		50, 44
2 at. acqua	112, 5		11, 90
1 at. etere iponitroso	945, 6		100, 00

La densità del suo vapore fu trovata eguale a 2, 627. Il calcolo dà 2, 606.

Etere ossalico.

Bergman, *Opus. chim. e fis.* t. I, p. 275.
Thenard, *Mem. d'Arcueil*, t. II, p. 11.
Bauhof, *Gior. di Schw.* t. XIX, p. 308.
Dumas e Boullay, *Ann. di chim. e fis.* t. XXXVII, p. 21.
Dumas, *Ann. di chim. e fis.* t. LIV, p. 225.
Liebig, *Ann. di chim. e fis.* t. LV, p. 125.
Mitscherlich, *Ann. di Poggendorff*, t. XXXII, p. 664.

3233. L'etere ossalico fu scoperto da Bergman, che lo ottenne studiando le proprietà dell'acido ossalico e distillando una certa quantità di questo acido con dell'alcool.

Notò nel recipiente, ad una certa epoca della distillazione, un liquor carico di screziature, dal quale precipitò coll'acqua un olio pesante da lui descritto e che gli parve distintissimo per le sue proprietà dall'etere comune.

Più tardi Thenard tolse ogni dubbio su l'esistenza dell'etere ossalico, e lo preparò distillando un misto di acido ossalico, d'alcool e d'acido solforico, e trattando la distillazione in modo da lasciar l'etere nella storta.

La composizione e le principali proprietà di questo corpo furono date da Boullay e da me, sul nostro lavoro sugli eteri.

Si conoscono parecchi processi per preparare l'etere ossalico. L'acido ossalico, sendo un acido potente, divide, come s'è veduto con un picciol numero di acidi vegetali, la proprietà di dare un etere quando lo si distilla solo con l'alcool: ma la quantità d'etere per tal modo ottenuta è appena sensibile. Il processo seguente somministra al contrario questo corpo in abbondanza.

Si distilla 1 parte d'alcool, 1 parte d'acido ossalico ed anche del sale d'acetosa e 2 parti d'acido solforico. Passa primamente dell'alcool, poi dell'etere solforico, quindi un liquido oleoso che si raccoglie in fondo al recipiente; si può spingere la distillazione sino a che la storta più non contenga liquido alcoolico. Costituisce il prodotto oleoso. Bisogna separarlo dall'alcool soprannuotante, poi versarlo in un calice di vetro contenente dell'acqua. Soprannuota sovente questo liquido: ma di mano in mano che l'etere solforico al quale si mescola si evapora cade in grosse gocciole in fondo al vaso. Aggiungendo nella storta sia l'alcool che conteneva il recipiente, sia una nuova dose d'alcool si può quasi ottenere altrettanto etere ossalico quanto la prima volta. Una terza distillazione ne darebbe ancora ma in minor quantità.

Compinte tutte queste operazioni, bisogna trattare i prodotti alcoolici con l'acqua. Se ne separa dell'etere ossalico, che si riunisce al precedente.

L'etere per tal modo preparato è acidissimo. Ritiene inoltre dell'acqua, dell'alcool e dell'etere solforico. A purificarlo lo si fa bollire su del litargirio in polvere, sino a che il suo punto di ebollizione sia giunto a 183 o 184°, termine al quale dev'essere stazionario. Eseguendo questa operazione in una boccia a collo breve, l'alcool, l'acqua e l'etere solforico sono evaporizzati, e l'acido libero forma dell'ossalato di piombo che si può facilmente separare per decantazione, al par dell'eccesso di litargirio. Si travasa l'etere che dev' essere senz' azione sulla carta di tornasole, in una storta ben secca, e lo si distilla.

In tal modo preparato è un liquido oleoso, d'una densità di 1, 0929 e 7° 5, bollente tra i 183 e 184° c., sotto la pressione di 0, 76 e la cui tensione è debolissima. Il suo odore è aromatico e presenta con tutto ciò qualche analogia con quello d'aglio o di fosforo. Si discioglie nell'alcool o nell'etere in tutte proporzioni: l'acqua stessa ne discioglie alcun poco. È composto nel modo seguente.

12 at. carbonio	459, 35	oppure	49, 7
10 at. idrogeno	62, 50		6, 5
4 at. ossigeno	400, 00		43, 8
	921, 85		100, 0

Tale composizione, a mio avviso per questa maniera di composti, conduce alla formola razionale $C^8 I^8$, $C^4 O^3$, $I^2 O$.

La densità del vapore d'etere ossalico fu trovata coll'esperienza eguale a 5, 087. Il calcolo dà:

10 vol. idrogeno	0, 688
12 vol. carbonio	5, 064
4 vol. ossigeno	4, 410
	10, 160

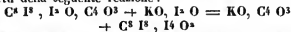
Dividendo questo numero per 2 si ha 5, 081, numero che si confonde con quello dato dalla esperienza.

Il modo di condensazione degli elementi di questo etere è notevole. Stando alla densità, ogni molecola di etere rappresenta due volumi di vapore soltanto, mentre negli altri composti eterei somministrati dall'idrogeno bicarbonato, la molecola ne rappresenta quattro.

L'etere ossalico può conservarsi indefinitamente senza

alterazione quando è secco; alla presenza dell' acqua si decompone rapidamente in acido ossalico ed in alcool.

Gli alcali idratati decompongono facilmente questo etere e si convertono in ossalati. La base dell'etere passa allo stato di alcool, assorbendo due atomi d' acqua in virtù della seguente reazione:

$$C^8 I^8, I^2 O, C^4 O^3 + KO, I^2 O = KO, C^4 O^3 + C^8 I^8, I^4 O^2$$

Rappresentando con KO, a cagion d'esempio, un atomo di potassa. Questa base in dissoluzione concentrata esercita prontamente tale decomposizione, il cui studio diligente ha sparsa gran luce sulla teorica degli eteri. Anche alla temperatura ordinaria, tutto l'etere sparisce in capo a ventiquattr'ore.

L'ammoniaca esercita su l'etere ossalico un' azione di maggior interesse: quest'azione non è la medesima, secondo che si pone a contatto l' etere ossalico secco e l'ammoniaca egualmente secca, o che si tratta l' etere ossalico coll' ammoniaca liquida. In questi due casi si ottengono risultamenti differentissimi, che si possono ora analizzare con precisione.

Ossametano.

Dumas e Boullay, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXVII, p. 21.

G. Dumas, *Ann. di chim. e fis.*, t. LIV, p. 225.

Liebig, *Ann. di chim. e fis.*, t. LV. p. 125.

3234. Quando si fa passare una corrente di gas ammoniaco disseccato, col mezzo della potassa nell' etere ossalico secco, la materia si riscalda molto e diventa pastosa, poi finisce coll'interamente solidificarsi. Se l'etere è contenuto in una storta tubulata si vede scorrere contro le pareti della storta un liquido volatile, che non è altro che l'alcool.

A purificare il residuo lo si discioglie in una piccola quantità d'alcool bollente, si filtra e lo si lascia cristallizzare col raffreddamento. Si ottiene per tal modo un corpo cristallizzato in belle lamine, dotato d' uno splendore di perla e come setoso.

Liebig procede in modo un po' diverso per ottenere questa sostanza. Mescola dell'etere ossalico con una dissoluzione d'ammoniaca nell'alcool. L'etere si discioglie e lasciando che il liquore svapori da sè medesimo ottiene bei cristalli della nuova materia.

Un tal corpo abbiamo fatto conoscere P. Boullay ed

io nella nostra opera sugli eteri, e fu indicata da me non ha molto col nome di *ossametano*.

Questa sostanza è incolora, fusibile e volatile; si discioglie nell'alcool e vi si conserva; disciogliesi pure nell'acqua fredda, ma vi si distrugge a caldo formando dell'ossalato d'ammoniaca acido. Le basi ne sviluppano dell'ammoniaca. Quanto alla stessa ammoniaca la converte subitamente in ossamido col concorso dell'acqua.

L'ossametano contiene:

C^8	306, 2	oppure	41, 4
I^7	43, 7		5, 9
Az	88, 5		11, 9
O^3	300, 0		40, 8
	738, 4		100, 0

Questa composizione dà esatto conto della produzione di tale sostanza.

Suppongo infatti che vengano posti a contatto

1 at. d'etere ossalico $C^4\,O^3$, $I^8\,C^8$, $I^2\,O$

e 1/2 at. d'ammoniaca $Az\,I^3$.

Questi due corpi reagendo formeranno il nuovo composto $C^4\,O^3$, $I^4\,C^4$, $Az\,I^3$ e si svilupperà $C^4\,I^4$, $I^2\,O$, cioè dell'alcool.

Epperò l'ammoniaca, reagendo sull'etere ossalico, forma un sale anidro composto di tutto l'acido ossalico contenuto nell'etere, della metà dell'idrogeno bicarbonato e d'ammoniaca, mentre l'altra metà dell'idrogeno bicarbonato riunito a tutta l'acqua dell'etere dà origine a dell'alcool.

Quando trattasi l'etere ossalico coll'ammoniaca liquida, si produce nel liquore un precipitato bianco in forma di polvere fina e leggera. Questa materia notata per la prima volta da Bauhof, non è altro che ossamido perfettamente puro, come Liebig il provò non ha molto.

È facile vedere, paragonando le formole seguenti, come possa agire l'ammoniaca in questa circostanza.

$C^4\,O^3$, $C^8\,I^8$, $I^2\,O$ etere ossalico

$+\,Az^2\,I^6$ ammoniaca

danno origine a $C^4\,O^2$, $Az\,I^4$ ossamido

e $C^8\,I^8$, $I^4\,O^2$ alcool.

Cioè operando su d'un atomo d'etere ossalico, vedesi che un atomo d'ammoniaca produce un atomo d'alcool ed un atomo d'ossamido.

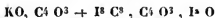
Acido ossalovinico.

Mitscherlich, *Ann. di Poggendorf*, t. XXXII, p. 664.

3235. Questo acido fu ottenuto da Mitscherlich che ne ha fatto argomento d'uno studio sufficiente a caratterizzarlo. Pertanto si crederà, suppongo, dopo aver letto questo articolo, che tale oggetto esiga ancora nuove esperienze; l'azione dell'ammoniaca in particolare su tutti questi corpi era ancora ben lontano dall'essere interamente illustrata.

Si discioglie l'etere ossalico nell'alcool anidro, e si aggiunge alla dissoluzione della potassa egualmente disciolta nell'alcool anidro, in quantità appunto conveniente per saturar la metà dell'acido contenuto nell'etere. Precipitasi ben tosto un sale in iscaglie cristalline quasi insolubili nell'alcool assoluto. È l'ossalovinato di potassa, facilmente solubile nell'acqua, ma che si dura qualche fatica a far cristallizzare per mezzo di tale dissoluzione.

L'ossalovinato di potassa non si altera a 100.° Contiene un atomo d'ossalato neutro di potassa ed uno di etere ossalico,

$$KO, C^4 O^3 + H^8 C^8, C^4 O^3, H^2 O$$

senz'acqua di cristallizzazione, cosa facile a comprendersi dalle circostanze stesse di sua produzione.

Ad ottenere l'acido ossalovinico, si discioglie l'ossalovinato di potassa nell'alcool debole: si separa talvolta un po' di ossalato di potassa che si raccoglie sur un filtro. Il liquore purificato lascia deporre del solfato di potassa con una aggiunta graduata d'acido solforico, e il biossalato d'idrogeno carbonato, o l'acido ossalovinico diventa libero.

Questo decompone i carbonati di barite o di calce e forma ossalovinati solubili, che evaporati in consistenza sciropposa possono cristallizzare.

Si comprende che l'ossalovinato di barite una volta preparato permette di facilmente ottenere l'acido ossalovinico puro.

Parecchie basi e l'ossido di rame, a cagion d'esempio, in contatto di questo acido lo decompongono e producono dell'ossalato di rame. Lo stesso accade quando si fa digerire l'ossalovinato di potassa coi solfati di rame, di manganese, di cobalto e di zinco o coll'acetato di piombo. Si producono ossalati di queste basi. Lo stesso accade quando si fa bollire l'ossalovinato di potassa con sali di calce. Si forma dell'ossalato di calce.

Quando si concentra una dissoluzione d'acido ossalovinico sia a bagnomaria sia nel vuoto, si ottiene per residuo dell'acido ossalico puro. Tutto l'acido ossalovinico sparisce.

Quando si discioglie dell'etere ossalico nell'alcool e vi si aggiunge poco a poco dell'ammoniaca. sino a che comincia a formarsi un po' d'ossamido che si precipita in polvere bianca, il liquore per tal modo preparato dà colla evaporazione cristalli voluminosi d'una nuova sostanza.

Mentre l'ossalovinato di potassa è decomposto coll'acetato di piombo bollente, e dà così dell'ossalato di piombo, la nuova combinazione nulla produce di somigliante.

La sua composizione, stando a Mitscherlich, è rappresentata dalla formola seguente $C^{12} I^{9} Az^{2} O^{8}$. È difficile comprendere come abbia potuto prodursi una tale combinazione.

Se così è questa sostanza, quantunque formata in circostanze analoghe a quelle in cui l'ossametano prende origine, non sarà però ossametano. Uno studio comparativo di questi due corpi sarebbe dunque utile.

Etere formico.

Gehlen, *Schweigg*, t. IV, p. 18.

Doberainer, *Schweigg*, t. XXXVIII, p. 362 e *Ann. di chim. e fis.*, t. LII, p. 105.

3236. L'etere formico fu scoverto nel 1777 da Arvidson: più tardi Bucholz, Gehlen e Dobereiner ne hanno studiato e descritto le proprietà.

Esistono parecchi processi per ottenere l'etere formico. Bucholz faceva digerire per parecchi giorni un misto di parti eguali d'acido formico e d'alcool concentrato, distillava la metà del misto e lavava l'etere ottenuto con dell'acqua per separarne l'alcool.

Gehlen distillava a secco un misto d'alcool anidro ed acido formico concentrato; poi distillava una seconda volta sino a metà l'ottenuto prodotto; separava quindi l'etere dall'alcool mediante una dissoluzione diluita di potassa, lo sbarazzava dall'acqua facendolo digerire su del cloruro di calcio.

Dobereiner ha dato recentemente il seguente processo in occasione della preparazione dell'acido formico col mezzo dello zuccaro, dell'acido solforico e del perossido di manganese (2993).

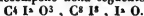
Si satura l'acido formico ottenuto in questa opera-

zione con del carbonato di soda: si evapora la dissoluzione salina sino a siccità, e si distillano sette parti di sale secco e ridotto in polvere con dieci parti d'acido solforico concentrato e sei parti d'alcool assoluto: l'etere formico che si forma deve essere agitato con un po' di magnesia calcinata per togliergli un po' d'acido: lo si separa con dell' alcool agitandolo con un po' d'acqua e lo si priva d'acqua e delle ultime traccie d'alcool, ponendolo a contatto con del cloruro di calcio.

L'etere formico è incoloro: possede un odor forte che ricorda quello del nocciuolo di pesca: il suo sapore è primamente analogo al suo odore, e somiglia a quello delle formiche. La sua densità stando a Gehlen è eguale a 0, 915 a 18°. Bolle a 56° c., sotto la pressione di 0, 76. Una parte d'etere formico si discioglie in 9 parti d'acqua a 18°; questa dissoluzione, in capo a qualche tempo, diventa acida e contiene dell'alcool e dell'acido formico. La potassa accelera molto questa decomposizione. L'etere formico è composto di

12 at. carbonio	459, 10	49, 15
12 at. idrogeno	75, 00	8, 03
4 at. ossigeno	400, 00	42, 82
	934, 10	100, 00

formola che si decompone nella seguente:

$$C^4 I^2 O^3 , C^8 I^8 , I^2 O.$$

Ho già fatto notare che l'acetato di metileno era isomerico con l'etere formico. Aggiungo che l'etere formico fu poco studiato, male analizzato, e che merita d'essere sottoposto a nuove sperienze, tanto più che i suoi caratteri fisici sembrano identici con quelli del suo isomero.

Etere ossiclorocarbonico.

G. DUMAS, *Ann. di chim. e fis.*, t. LIV, p. 225.

3237. Si ottiene questo etere ponendo l'alcool assoluto in contatto con del gas clorossicarbonico. Si può prepararne una quantità abbastanza grande, facendo andare in una boccia della capacità di 10 litri, piena di gas clorossicarbonico preparato coi soliti mezzi e con le consuete precauzioni (1), circa 30 grammi d'alcool as-

(1) La necessità in cui mi sono trovato di preparare questo gas in grande quantità mi ha indotto a semplificare il suo modo di preparazione: credo che le particolarità in cui entrerò a tale proposito non saranno inutili affatto.

Ho provato che la luce solare non è indispensabile alla sua formazione, e che in ventiquattr'ore le bocce piene d'un misto a volumi eguali di cloro e

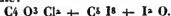
soluto. Quasi all'istante medesimo l'alcool si riscalda prendendo un color d'ambra. Si agita il liquido nella boccia, e quando le reazione par terminata, si lascia rientrar l'aria per sostituire il gas sparito. In capo ad un quarto d'ora si estrae il liquido della boccia e vi si aggiunge press'a poco il suo volume d'acqua distillata. Si formano allo istante medesimo due strati: l'uno pesante, d'aspetto oleoso, che offre l'apparenza dell'etere ossalico, l'altro più leggiero, acqueo e fortemente carico d'acido idroclorico libero.

Il prodotto oleoso travasato con una cannuccia e rettificato su del cloruro di calcio e del letargirio a bagnomaria offre i caratteri seguenti.

È un liquido fluidissimo, incoloro, impotente sulla carta di tornasole. Bolle a 94° c. sotto la pressione di 0, 773, la sua densità è eguale a 1, 133 alla temperatura di 15° c. Arde con fiamma verde. Il suo odore è piacevolissimo quando si respira dell'aria che ne contenga poco, ma se il vapore è puro o quasi puro è soffocante, e provoca la lagrimazione al più alto grado. Questo etere contiene

Cl^2	442, 6	oppure	32, 4
O^4	400, 0		29, 4
C^{12}	459, 1		33, 6
I^{10}	62, 5		4, 6
	1364, 2		100, 0

Non potrebbe esitarsi a tradur questa formola sotto la forma seguente:

$$C^4 O^3 Cl^2 + C^8 I^8 + I^2 O.$$

Il che forma un etere composto contenente un nuovo acido.

La densità del suo vapore s'è trovata eguale a 3, 82.

d'ossido di carbonio si decolorano perfettamente alla luce diffusa con produzinne d'acido clorossicarbonico. I raggi solari non fanno che rendere questa produzione molto più rapida.

Ho cercato poi di rendere la bocce più facili a diseccarsi evitando l'uso dei mastici resinosi che presentano gravi inconvenienti in tale circostanza, a cagiona dell'alcool che bisogna adoperare. Si riesca a provvedere a tali inconvenienti adoperando la ragia elastica. Si prende un pallone qualunque ben secco, e un rubinetto al quale è fortemente legato il collo di una bottiglia di ragia, aperta in modo da ricevere il collo della boccia su la quale la si serra fortemente. Col mezzo d'un disco di piombo applicato sulla boccia e che lascia passare il capo del rubinetto, si mantiene la ragia e le si impedisce di deformarsi sotto la pressione atmosferica, quando si pratica il vuoto nella boccia. N. DELL'A.

Il calcolo dà:

C^{12}	5, 059
I^{10}	0, 688
O^4	4, 410
Cl^2	4, 880
	15, 037

Dividendo questo numero per 4, si ottiene 3, 759 che s'accorda ad un tempo colla esperienza e col modo di divisione delle molecole della maggior parte degli altri eteri.

La reazione che produce questo etere è facile ad analizzarsi: quattro volumi di gas acido clorossicarbonico reagiscono su quattro volumi d'alcool, decompongono la metà dell'acqua contenuta, producono quattro volumi di acido idroclorico ed in pari tempo il nuovo etere. Ne deriva facilmente questa reazione nella formola seguente:

$Cl^4\ C^4\ O^2$ gas acido clorossicarbonico

$+\ C^8\ I^8,\ I^4\ O^2$ alcool

producono $C^4\ O^3\ Cl^2,\ I^8\ C^8,\ I^2\ O$ etere ossiclorocarbonico e $Cl^2,\ I^2$ acido idroclorico.

Si vede colla ispezione della formola dell'etere per noi esaminata ch'ei contiene un nuovo acido che non è acido clorossicarbonico comune.

L'uno è difatto rappresentato da $Cl^4\ C^4\ O^2$, mentre che nell'acido dell'etere un equivalente di cloro fuso fu sostituito da un equivalente d'ossigeno, poichè la sua formola è eguale a $Cl^2\ C^4\ O^3$. Questo acido contiene come il precedente, il cloro, il carbonio e l'ossigeno, in tal proporzione che se il cloro fosse sostituito dall'ossigeno si produrrebbe dall'acido carbonico.

Si vedrà altrove in occasione dell'etere benzoico che si può dar origine a questo composto sottomettendo il cloruro di benzoilo all'azione dell'alcool. Si forma dell'acido idroclorico e dell'etere benzoico. Esiste certo una analogia tra questa reazione e quella che qui studiamo, appunto come una ne esiste tra il cloruro d'ossido di carbonio e il cloruro di benzoilo.

Vuol notarsi che nella formazione dell'etere benzoico tutto il cloro si converte in acido idroclorico, mentre la metà del cloro soltanto passa qui in tale stato, l'altra metà rimane nell'etere.

Uretano.

Dumas, *Ann. di chim. e fis.*, t. LIV, p. 225.

3238. L'ammoniaca liquida e concentrata sendo posta in contatto con l'etere ossiclorocarbonico determina una reazione talmente viva che il misto entra in ebollizione e produce talvolta una specie di esplosione. Se l'ammoniaca è in eccesso tutto l'etere sparisce. Si forma dell'idroclorato d'ammoniaca e una nuova sostanza, l'uretano, che somiglia per le sue proprietà e per la sua composizione alla materia che somministra l'ammoniaca secca su l'etere ossalico. Bisogna però notare che l'ammoniaca esercita qui la stessa azione, o secca o diluita nell'acqua, mentre per l'etere ossalico dà in questi due casi diversissimi prodotti.

Ad ottener l'uretano bisogna evaporar nel vuoto il prodotto della reazione di questi due corpi sino a perfetta siccità. Lo si pone in un matraccio ben secco e si distilla in un bagno d'olio caldo. La nuova materia passa alla distillazione sotto forma d'un liquido incoloro che si fissa in massa fogliettata e perlata come il bianco di balena. Se la dissoluzione acquea di questa materia turba i sali d'argento, si procede ad una nuova distillazione, ben regolando la temperatura, e si ottiene allora un prodotto puro. Rimane nella storta del sale ammoniaco.

L'uretano è una materia bianca, fusibile al disotto di 100°, volatile, e capace di distillarsi senza alterazione verso i 180° quando è secco. Quando è umido, la distillazione ne decompone una parte, producendo torrenti di gas ammoniaco. È solubilissimo nell'acqua, sia a caldo sia a freddo: non turba nè poco nè assai i sali d'argento; la sua dissoluzione è neutra. Si discioglie benissimo nell'alcool anche anidro.

La disposizione a cristallizzarsi in questo modo è sì grande che alcune goccie di una dissoluzione abbondonata alla spontanea evaporazione, formano sempre grandi cristalli sottili e perfettamente trasparenti. Presenta la seguente composizione:

C^6	329, 56	oppure	40, 8
Az	88, 50		15, 7
I^7	43, 75		7, 7
O^2	200, 00		35, 8
	561, 81		100, 0

La densità del suo vapore fu trovata coll' esperienza eguale a 3, 14. La densità calcolata dà:

C^2	5, 059
Az^2	1, 953
I^{14}	0, 963
O^4	4. 411
	12, 386

Dividendo, come al solito, questo totale per 4 si ottiene 3, 096, numero che si accorda con quello risultante dalla esperienza.

L'uretano può rappresentarsi con la formola seguente: $C^4 O^4$, $I^8 C^8$, $Az^2 I^6$, cioè con un carbonato doppio di idrogeno carbonato e d'ammoniaca.

È evidente che si potrebbe paragonare questo composto al solfovinato d'ammoniaca, e che non vi sarebbe allora ragione per non considerarlo come un carbonovinato d'ammoniaca, considerando il bicarbonato d'idrogeno carbonato $C^4 O^4$, $I^8 C^8$, come facente funzione di acido.

Può rappresentarsi anche con del lattato d'ammoniaca secco $C^{12} I^8 O^4$, $Az^2 I^6$.

Ho confrontato insieme questi due prodotti e non ho trovato fra loro somiglianza veruna.

Può finalmente rappresentarsi ancora con dell' etere carbonico e dell'urea uniti atomo ad atomo.

$$C^2 O^2, I^8 C^8, I^2 O + C^2 O, Az^2 I^4.$$

A quest' ultima formola ho fatto allusione indicando tale prodotto sotto il nome d'uretano.

Etere acetico.

Lauraguais, *Giorn. dei dotti*, 1756, p. 324.
Scheele, *Opusc.* t. II, p. 138.
Pelletier, *Memorie*, t. I. p. 230.
Chenevix, *Ann. di chim. e fis.*, t. LXIX, p. 45.
Henry, *Ann. di chim.*, t. LVIII, p. 199.
Thenard, *Mem. d' Arcueil*, t. II, p. 16.
Guibourt, *Gior. di Farm.*, t. III, p. 417.
Dumas e Boullay, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXVII, p. 2[illegible]
Pfaff, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLII, p. 221.

3239. Il conte di Lauraguais scoprì questo corpo nell'anno 1759. Riconobbe che distillando un misto d'acido acetico o d'alcool se ne ottiene un etere di particolare natura.

V'ha un gran numero di ricette per la preparazione dell'etere acetico; ma tutti i processi conosciuti possono ridursi a tre principali, di cui parlerò successivamente.

Il processo più anticamente adoperato, e che si presenta il primo come il più semplice, consiste a distillare un misto a parti eguali in peso d'acido acetico concentrato e d'alcool puro. Quando i due terzi del prodotto sono passati nel recipiente, si rimettono nella storta, si distillano di nuovo, poi si agita ancora e si continua in tal modo, ripetendo dodici o quindici volte tale distillazione. Ci procuriamo per tal modo certa quantità di etere acetico misto d' acido acetico e d'alcool liberi. Indicherò in breve i modi opportuni a purgar l'etere acetico di queste due sostanze.

Questo processo è poco adoperato; è lungo, noioso e dispendioso, ma dà un etere assai puro che non può contenere alcuna traccia d'etere solforico.

Si adopera per lo più il processo seguente sospettato da Scheele e proposto di nuovo da Thenard.

Si prendono 100 parti d'alcool rettificato, 63 parti di acido acetico concentrato e 17 parti d'acido solforico di commercio. Si opera il misto colle precauzioni ordinarie, poi lo si introduce in un matraccio al quale si adattano una giunta e un recipiente tubulato che accuratamente si raffredda. Si riscalda la storta per mezzo di alcuni carboni incandescenti: il liquore non tarda ad entrare in ebollizione, e quando 125 grammi di materia circa sono passati nel recipiente, l'operazione può essere considerata come finita. Il prodotto ottenuto consiste in etere quasi puro.

Si adoperano pure con buon successo le proporzioni seguenti: 1 parte di acido solforico, 4 d'acido acetico e 6 d'alcool.

Quando si prepara l'etere acetico in quantità un po' considerevole, si può adoperar con vantaggio l'apparecchio di cui ci vagliamo per consueto nelle farmacie per ottenere l'etere solforico.

Si ottiene per mezzo di queste diverse proporzioni un prodotto etereo abbondante, con dell' alcool e dell' acido acetico in dissoluzione. Alcuni chimici pensano che ogni qualvolta si fa uso d'acido solforico per facilitare la produzione dell'etere acetico. è impossibile evitare la formazione di certa quantità d'etere solforico, da cui non si può poi per alcun mezzo conosciuto sbarazzar l'etere che si cerca ottener puro.

Questa opinione, stando a Thenard ed a Guilbourt, non ha alcun fondamento, e il prodotto etereo che se ne ricava non contiene la menoma traccia di etere solforico.

Finalmente il terzo processo per preparar l'etere acetico consiste nel distillare un misto d'acido solforico e d'alcool in presenza d'un acetato.

E però Bucholz propone di sottomettere alla distillazione un misto di 16 parti di acetato di piombo, 9 d'alcool e 6 d'acido solforico concentrati.

Thenard indica un misto di tre parti d'acetato di potassa, 3 parti d'alcool assoluto e 2 d'acido solforico concentrato distillato sino a perfetta siccità come quello che somministra con poca spesa un etere purissimo. Si mescola il prodotto con un quinto d'acido solforico concentrato e con una distillazione ben regolata si giunge a raccogliere tanto etere quanto alcool si è adoperato. Altri acetati, come quelli di soda, di rame, ec., possono essere sostituiti allo acetato di potassa, ma allora bisogna adoperare altre proporzioni di alcool e d'acido solforico.

Una volta che ci siamo procurati dell'etere acetico, facendo uso d'uno dei processi in discorso, bisogna passare alla sua purificazione, perchè contiene sempre una quantità considerevole d'alcool in dissoluzione, che non si può togliere con semplici lavature all'acqua; presenta inoltre una reazione acida. Nulla di più facile che toglier l'eccesso d'acido per mezzo della creta o di qualche altro carbonato. Non così dell'azione dell'alcool che aveasi molta pena ad escludere un tempo. Adoperavansi alternativamente lavature ad acqua e distillazioni sul cloruro di calcio: si purificava l'etere ripetendo un gran numero di volte quest'operazione, che induceva una perdita considerevole di prodotto. Ora si sa che il cloruro di calcio può impadronirsi a freddo di tutto l'alcool contenuto in dissoluzione nell'etere: tale purificazione diventa dunque facilissima, lasciando digerire a freddo per un tempo sufficiente su del cloruro di calcio in polvere l'etere sbarazzato da ogni eccesso d'acido per mezzo d'una rapida agitazione con una dissoluzione alcalina. Prima il cloruro di calcio cade in deliquescenza e l'etere acetico purificato surnuota. Si travasa questo liquido in un vaso contenente del cloruro di calcio secco, e si ripete questo trattamento finchè il cloruro di calcio si umetta.

3240. L'etere acetico puro bolle a 74° c., sotto la pressione di 0, 76; è più leggiero dell'acqua, possiede un

odor piacevole, etereo, che ricorda debolmente quello dell'acido acetico. Arde con fiamma d'un bianco giallastro. Non si altera col tempo quando è secco; ma se contiene dell'acqua, si decompone a lungo andare in acido acetico od alcool. A 17° l'acqua discioglie la settima parte circa del suo volume senza diventar acido.

L'etere acetico al contrario viene abbastanza subitamente decomposto con una dissoluzione alcalina, e dà origine ad un acetato e a dell'alcool.

L'ammoniaca secca o umida è impotente su di lui.

Presenta la composizione seguente:

16 at. carbonio	612, 15	oppure	55, 05
16 at. idrogeno	100, 00		8, 99
1 at. ossigeno	400, 00		35, 96
1 at. etere acetico	1112, 15		100, 00

1 at. idrogeno bicarbonato	356, 10	oppure	32, 00
1 at. acido acetico	643, 55		57, 86
2 at. acqua	112, 50		10, 12
	1112, 15		100, 00

La densità del suo vapore fu trovata colla esperienza eguale a 3, 067. Il calcolo dà:

16 vol. carbonio	6, 750
16 vol. idrogeno	1, 100
4 vol. ossigeno	4, 410
	12, 260

E dividendo questo numero per 4 si ha 3, 065 che si confonde con quello che risulta dalla esperienza.

L'etere acetico si produce accidentalmente in moltissime circostanze. E però si è notato nei prodotti della distillazione dell'aceto, ed in quelli della fermentazione: la sua presenza in tali circostanze si comprende facilmente, poichè, a detta di Boullay, se ne può formare a freddo col semplice contatto dell'alcool e dell'acido acetico. Ogni qualvolta si converte in un modo qualunque dell'alcool in acido acetico, o piuttosto tutte le volte che l'alcool trovasi in presenza d'un agente ossidante, si nota pure la formazione di certa quantità d'etere acetico.

Per tal modo nella preparazione del corpo che ho descritto sotto nome d'olio cloralcoolico, l'acool ad una cert'epoca contiene una gran quantità d'etere acetico, facile ad isolarsi in altre sostanze prodotte. Prende ori-

gine stando a Lowig nella reazione esercitata dal bromio su l'alcool e su l'etere solforico.

Nelle farmacie ove si conservano per lungo tempo dissoluzioni alcooliche a contatto dell'aria, e di diversi agenti ossidanti, la sua presenza fu sovente dimostrata. Così Planche indicò la sua formazione nel liquore detto di nitro canforato, composto di nitrato di potassa, di canfora e d' alcool.

Fatto passare dell'acido carbonico in una dissoluzione alcoolica di acetato di potassa, si produce del bicarbonato di potassa e dell'etere acetico, a detta di Pelouze, al quale si devono minutissime osservazioni sull' azione reciproca degli acidi e dei sali sotto l' influenza dei diversi dissolventi. Nel caso di che si tratta, l'acido carbonico decompone l' acetato di potassa solubile nell'alcool, perchè può dar origine a del bicarbonato di potassa che non è solubile in questo veicolo. Allo stato nascente, l'acido acetico eterifica più l'alcool a freddo, il che rende la reazione interessantissima.

Finalmente se ne forma ancora, quando si espone il liquor degli Olandesi alla simultanea azione dell' acqua e della luce solare. Producesi in pari tempo dell' acido idroclorico.

Acetal.

Liebig, *Giorn. di Farm.* t. XIX, p. 351.

3241. Doberciner studiando l'azione del nero di platino su l' alcool col concorso dell' aria ha scoperto un nuovo composto di cui Liebig ha fatto l'analisi. Questo ultimo lo considera come un etere acetico tribasico, il che collocherà evidentemente questo corpo a canto all' etere acetico. Non avendo da me stesso studiato una tale reazione, ne indico qui con poca fiducia i risultamenti, chè la diligenza non corrispose nelle indagini all' importanza dell'argomento e degli effetti che ne possono derivare.

L'acetal è incoloro, fluido come l' etere. Il suo odore ha molta rassomiglianza con quello dell'etere nitrico.

Il suo peso specifico è di 0, 842 a 21° cent. Bolle sotto una pressione atmosferica di m. 750 a 75° cent. Si mescola con l'alcool e con l'etere. L'acqua ne discioglie un sesto del suo volume. È facilmente infiammabile ed arde con fiamma bruciante. L'aggiunta della potassa, e ancor meglio dell'acido solforico, lo trasforma in una resina gialla. Il nero di platino col contatto dell'aria finisce col convertirlo n acido acetico.

L'acetal si ottiene ossidando, alla temperatura ordinaria, il vapore di alcool coll'aiuto del nero di platino. A ciò, si dispone sur una sottocoppa contenente dell'alcool a 60 ad 80 cent. un sostegno sul quale si posano alcune linee superiormente alla superficie del liquido, parecchi vetri d'orologio che contengono del nero di platino leggermente umettato coll'acqua. Il tutto è coperto d'una campana di vetro aperta in alto: l'orlo inferiore della campana pesca nell'interno della sottocoppa, affinchè i vapori che si condensano contro le sue pareti possano ricadere nell'alcool.

Si lascia questo apparecchio in luogo che non sia troppo fresco, sino a che l'alcool sia acidissimo. In capo ad alcun tempo lo si distilla su del carbonato di calce, e si aggiunge al prodotto della distillazione del cloruro di calcio in polvere, che determina la separazione d'una notevole quantità d'acetal. Lo si ottiene puro rettificandolo su del cloruro di calcio.

Prolungandosi l'azione del nero di platino si cangerebbe l'acetal in acido acetico.

Posto a contatto con una dissoluzione alcoolica di potassa, l'acetal non si altera che col contatto dell'aria; ma allora ne assorbe l'ossigeno formando una sostanza bruna.

L'acetal posto in contatto del cloruro di calcio non si unetta che in quanto contiene dell'alcool. Quando cessa di bagnarlo sensibilmente dà sottoposto alla analisi.

carbonio	59, 7
idrogeno	11, 3
ossigeno	29, 0
	100, 0

Come indica la formola $C^{16}\ I^{18}\ O^{3}$, che può rappresentarsi in diversi modi e fra gli altri da $C^{32}\ I^{36}\ O^{6}$, che equivalgono a $C^{8}\ I^{6}\ O^{3} + C^{24}\ I^{24} + I^{6}\ O^{3}$, il che rappresenta un etere acetico tribasico.

Prima di ammettere una tale combinazione, bisognerebbe assicurarsi che questo corpo contenga dell'acido acetico e che possa riprodursi dell'alcool sotto l'influenza degli alcali: che la densità del suo vapore si accordi con questa formola, che si produca costantemente e con ogni maniera d'alcool.

V'ha certo qualche cosa a fare, tanto su questa materia che sui prodotti formati dall'acido solforico e dall'alcool sotto l'influenza della materia ossidante, come il perossido di manganese, l'acido cromico, ec.

Etere benzoico.

Scheele, *Opusc.* t. II, p. 141.
Thenard, *Mem. D'Arcueil.*, t. II, p. 8.
Dumas e Boullay, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXVII, p. 29.
Wöhler e Liebig, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLI, p. 299.

3242. La scoperta di questo etere è dovuta a Scheele che lo preparava distillando un misto d'una parte d'acido benzoico, 3 parti d'alcool ed 1 e mezzo di acido idroclorico.

Thenard ha dato il processo e le proporzioni seguenti.

Si fa bollire per alcun tempo un misto di 4 parti di alcool, 1 d'acido idroclorico e 2 d'acido benzoico. Quando la metà del liquido è passata alla distillazione si agita e si ripete due o tre volte la stessa operazione. La maggior parte dell'etere trovasi nel residuo. Lo si separa per mezzo dell'acqua e alcune lavature lo spogliano della maggior parte del suo eccesso d'acido. Facendolo bollire su del *massicot*, sino a che il suo punto di ebollizione sia divenuto fisso, e che tutto l'eccesso d'acido sia saturato, e distillandolo poi con precauzione, lo si ottiene perfettamente puro e incoloro.

Con tale processo quasi tutto l'acido adoperato è convertito in etere. Se ne trova appena nel recipiente, quando l'ultima distillazione fu ben condotta.

Per tal modo preparato l'etere benzoico bolle a 209° c. La sua densità è di 1,0539 alla temperatura di 10° c. La sua tensione è debolissima.

L'etere benzoico si produce in un'altra circostanza notevolissima che Wohler e Liebig ne hanno fatto conoscere. Posto a contatto il cloruro di benzoilo e l'alcool, il misto poco a poco si scalda; in capo ad alcuni minuti il calore aumenta al punto che il liquido entra in ebollizione e sviluppa densi vapori d'acido idroclorico. Terminata la reazione, se vi si aggiunge dell'acqua, si separa un corpo oleoso più pesante di esso e che possede un odor aromatico. Lavandolo coll'acqua e trattandolo col cloruro di calcio, si giunge a sprigionare dell'acqua, dell'alcool e dell'acido che lo rendono impuro. Questo corpo non è altro che etere benzoico identico con quello somministrato dal processo ordinario.

L'etere benzoico possiede la seguente composizione:

36 at. carbonio	1377, 4	oppure	73, 40
20 at. idrogeno	125, 0		6, 57
4 at. ossigeno	400, 0		21, 03
	1902, 4		100, 00

che può rappresentarsi al modo ordinario con

$C^{28}\ I^{10}\ O^{3}$, $C^{8}\ I^{8}$, $I^{2}\ O$.

Niente più facile inoltre che spiegare la formazione di questo corpo col mezzo del cloruro di benzoilo e dell' alcool, come può vedersi dalla ispezione delle formole seguenti:

$C^{28}\ I^{10}O^{2}\ Cl^{2}$ (cloruro di benzoilo) + $C^{8}\ I^{8}\ I4\ O_{2}$ (alcool) = $C^{28}\ I^{10}O^{3}$, $C^{8}\ I^{8}$, $I^{2}\ O$ (etere benzoico) + $Cl^{2}\ I^{2}$ (acido idroclorico).

Etere succinico.

Felice d'Arcet, *Osservazioni inedite.*

3243. Ad ottenere questo etere si distillano insieme 10 parti d' acido succinico, 20 parti d' alcool a 40° e 5 d'acido idroclorico concentrato, avendo cura di riversare quattro o cinque volte il liquore passato nel recipiente. Rimane per ultimo nella storta un liquido giallastro di consistenza oleosa, composto d'alcool, d' acido succinico, d'acqua, d'acido idroclorico e d'etere succinico.

Si diluisce d'acqua un tal liquido e l' etere si precipita sotto forma di goccie oleose, ordinariamente colorate in bruno e che si raccolgono in fondo al vaso nel quale si opera. L'etere per tal modo ottenuto è separato per decantazione. In tale stato è acido e contiene una certa quantità d'acqua e d'alcool in dissoluzione. Lo si purifica lavandolo parecchie volte nell'acqua fredda, poi facendolo bollire in un matraccio a collo breve, sino a che il suo punto d' ebollizione diventi costante. Lo si distilla poi su del massicot ben secco.

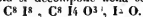
Così preparato l'etere succinico presentasi sotto forma d'un liquido limpido, incoloro, oleoso al tatto, d'un odore aromatico che quello ricorda dell'etere benzoico. Bolle a 214° e distilla senza lasciare residuo: la sua densità è eguale a 1, 036 a 15° c.: è impotente sulla carta di tornasole.

Trattato colla potassa, è decomposto in acido succinino che si combina con l'alcali e con l'alcool che si ingenera.

È composto di

C^{16}	612, 1	55, 66
I^{14}	87, 5	7, 95
O^4	400, 0	36, 39
	1099, 6	100, 00

Questa formola si decompone nella seguente:

$C^8 I^8$, $C^8 I^4 O^3$, $I^2 O$.

L'etere succinico è decomposto dal cloro sotto la influenza solare, e forma cristalli che non furono esaminati.

Etere citrico.

Thenard, *Memorie d'Arcueil*, t. II, p. 12.
Pelouze, *Osservazioni inedite.*

3244. L'etere citrico è appena conosciuto, perchè l'acido citrico, come tutti gli acidi che non sono volatili senza decomposizione, difficilmente si eterizza.

Thenard, riscaldando un misto d'acido citrico, d'alcool e d'acido solforico, sino a che cominci a formarsi un po' d'etere solforico, ha ottenuto nel matraccio un liquore giallastro, che trattato coll'acqua lasciò deporre un olio inodoro, di amaro sapore, sensibilmente solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool; egli considera questo olio, come etere citrico.

Pelouze consiglia adoperare il processo seguente per la preparazione di questo corpo.

Prendesi una dissoluzione acquea saturata d'acido citrico a caldo, vi si aggiunge dell'alcool e dell'acido idroclorico, ed anche una certa quantità d'etere solforico: si pone il misto in un matraccio o in una storta e lo si mantiene per sei od otto ore ad una temperatura di 50 a 60°. Si aggiunge allora dell'acqua al misto e si precipita ordinariamente un olio più o meno colorato che costituisce l'etere citrico: dico ordinariamente, perchè talvolta la eterificazione non è operata. La formazione dell'etere citrico è un'operazione irregolarissima, che dipende da un complesso di circostanze sinora sconoscinte.

L'etere citrico non può distillarsi senza alterazione. Poi non fu mai studiato.

Etere tartarico.

Thenard, *Memorie d'Arcueil.*

3245. Cercando procurarsi l'etere tartarico si sono ottenuti prodotti curiosi che meritano un nuovo studio. Ecco i fatti.

Si prendono sette parti di alcool, sei parti d'acido tartarico e due d'acido solforico concentrato. Si distilla questo misto sino a che si formi un po' d'etere solforico: a quest'epoca si ritira il fuoco dal fornello e si lascia raffreddare il matraccio. Col raffreddamento il liquore si rappiglia in uno sciroppo denso: aggiungendo della potassa, si precipita molto bitartarato di potassa. Thenard satura esattamente il liquido, lo evapora e lo tratta a freddo coll'alcool concentratissimo, e ottiene colla evaporazione della dissoluzione alcoolica una sostanza che col raffreddamento si rappiglia in denso sciroppo.

Questa sostanza è bruna, amara, e inodora, non acida, solubilissima nell'acqua e nell'alcool. Non precipita il cloruro di calcio, ma sì bene ed abbondantemente quello di bario. Calcinata, spande fumi densi che esalano un forte odore di aglio e lascia un residuo carbonoso non alcalino che contiene molto solfato di potassa. Distillato con della potassa si ottiene dell'alcool e del tartarato di potassa.

È evidente dalle proprietà di questa materia, che non deve essere considerata siccome etere tartarico, o almeno come etere tartarico puro. Questa sostanza sembra avere alcuna analogia con quella ottenuta non ha molto da Mitscherlich combinando l'acido solforico e l'acido benzoico. Potrebbe darsi che il sale ottenuto da Thenard non fosse difatto che un doppio solfato d'acido tartarico e di potassa. Sarebbe in ogni caso curiosissimo farne un' analisi esatta.

Esiste un'antica osservazione di Trommsdorff che devo mettere qui a suo luogo e che merita certo attenzione.

Quando si fa disciogliere dell'acido tartarico nell' alcool assoluto si ottiene un liquor vischioso colla concentrazione, ma l'acido tartarico non cristallizza. Se si satura questo prodotto colla creta, si depone del tartarato di calce, ma rimane in dissoluzione un sale che contiene della calce, dell'acido tartarico e dell' alcool.

È ben probabile che Trommsdorff abbia pure preparato un vero tartaro vinato di calce e che lo studio diligente di questo sale o de' suoi congeneri permetterebbe ottenere, non solo l'etere tartarico, ma anche altre interessanti combinazioni.

In ogni caso non esito raccomandare come argomento d'indagini degne d'attenzione quanto concerne i rapporti dell'alcool cogli acidi tartarico, malico, citrico, chinico, lattico ed altri acidi non volatili considerati sotto quest' ultimo punto di vista.

Azione del cloruro di platino su l'alcool.

3246. L'alcool esercita sul cloruro di platino, come pure sul cloruro d'iridio una azione notevolissima per la prima volta osservata da Zeise.

Posto a contatto l'alcool concentrato col cloruro di platino, questo sale si discioglie. Quando si evapora la dissoluzione, si sviluppa fra gli altri prodotti dell'acido idroclorico e si trova nel residuo un sale che ritiene allo stato di combinazione una parte degli elementi dell'alcool. Versando un eccesso d'idroclorato d'ammoniaca, questo forma col cloruro di platino etereo un sal doppio che si può far cristallizzare.

Se si separano questi cristalli dalla loro acqua madre, si ridisciolgono nell'acqua, e si aggiunge alla nuova dissoluzione del cloruro neutro di platino. Si forma tosto un precipitato di cloruro di platino ammoniacale, il quale trascina seco tutto il sale ammoniaco in eccesso che trovasi nel liquore.

Si filtra il liquore, che più altro non contiene se non la doppia combinazione di cloruro di platino, di sale ammoniaca e di gas oleofaciente o di gas oleofaciente e di acqua, perchè non è ancor bene determinata la composizione di questo corpo.

Si evapora tale dissoluzione nel vuoto, al di sopra di una capsula contenente dell'acido solforico alla quale se ne sostituisce verso la fine dell'operazione un altro contenente della potassa caustica. Il residuo evaporato a siccità, si presenta sotto forma d'una massa giallognola, senza apparenza cristallina, che sotto l'influenza della luce diventa verdastra e fruisce col prendere un color nero.

Questo corpo, sottoposto alla distillazione secca, dà dell'acido idroclorico, dello idrogeno bicarbonato e del platino metallico, che resta misto con del carbone; è solubile nell'acqua senza essere deliquescente, e lo è pure nell'alcool. Le sue dissoluzioni sono colorate in giallo.

Si combina con altri cloruri e dà sali tripli che possono cristallizzarsi: Zeise non ha studiato che la combinazione formata dall'idroclorato d'ammoniaca, dal cloruro di potassio e da quello di sodio. Il sale prodotto dall'ultimo di questi corpi non cristallizza se non con molta difficoltà. I sali prodotti dai cloruri di potassio e dall'idroclorato d'ammoniaca cristallizzano al contrario facilmente.

Se si abbandona a sè stessa una dissoluzione di cloruro di platino etereo, si turba poco a poco e produce un deposito di color bruno. Questo sale si decompone egualmente quando lo si fa bollire.

Fattolo digerire con della magnesia idratata, questa base, a detta di Zeise, si impadronisce del cloro della combinazione e si precipita del protossido di platino contenente in combinazione l'idrogeno carbonato che trovasi nel sale. Togliendo l'eccesso di magnesia per mezzo dell'acido nitrico si può lavare questo nuovo composto con dell'acqua e farlo seccare nel vuoto. L'acqua non lo distrugge. Si può precipitar pure questo notevole composto per mezzo della potassa caustica, ma allora trovasi misto con un po' di platiuo metallico. Un tale composto d'ossido di platino e d'una materia eterea detona con forza esposta ad un lene calore. Lo stesso accade alla polvere nera che si precipita quando si mette il cloruro etereo in presenza del rame metallico.

Quando si tratta la dissoluzione di cloruro etereo coll'ammoniaca, si precipita una polvere giallastra che annerisce sotto l'influenza della luce, ed è leggermente solubile nell'alcool e nell'acqua. Zeise considera questo composto come un sottocloruro di platino ammoniacale.

Si forma pure un cianuro di platino etereo mescolando il cloruro etereo con del cianuro di mercurio. Questo sale è bianco e voluminoso appena precipitato. Annerisce sotto la influenza della luce.

Tali proprietà sono curiose: queste nuove sostanze hanno molto interesse e ci duole sia difficile l'ottenerle pure, perchè l'incertezza che regna sulla loro formazione sparirebbe. Si possono fare tre suppositi sul conto loro, e prenderemo qui come esempio il sal etereo di platino. Vi si può ammettere dell'idrogeno bicarbonato, dell'etere o dell'alcool.

Nel primo caso conterrebbe

2 at. platino	53, 1
4 at. cloro	19, 1
1 at. potassio	9, 5
2 at. cloro	10, 6
8 at. carbonio	6, 6
8 at. idrogeno	1, 1
	100, 0

Nel secondo conterrebbe

2 at. platino	51, 9
4 at. cloro	18, 6
1 at. cl. di potas.	19, 6
8 at. carbonio	6, 4
10 at. idrogeno	1, 3
1 at. ossigeno	2, 2
	100, 0

Nel terzo conterrebbe

1 at. platino	50, 7
4 at. cloro	18, 2
1 at. cl. di potas.	19, 1
8 at. carbonio	6, 3
12 at. idrogeno	1, 5
2 at. ossigeno	4, 2
	100, 0

L'analisi diretta del signor Zeise lascia assolutamente a decidersi con nuove indagini quale debba di queste tre formole preferirsi:

Platino	Clor. di potassio	Carbonio	Idrogeno
51, 3	20, 3	7, 1	1, 5
51, 2	19, 7	6, 9	1, 6
50, 4	»	6, 8	1, 2
50, 2	»	6, 5	1, 0
52, 5	»	5, 7	1, 4
»	»	»	1, 0

Fra i numeri che l'impurità delle materie adoperate o l'imperfezione dei metodi analitici rendono pure discordanti, è assolutamente inutile prendere una media, quando trattasi di scegliere fra tre formole che differiscono tra loro meno dall'analisi. La natura dei sali eterei di cui si tratta, mi par dunque sconosciuta sino adesso e non può stabilirsi che su nuove analisi. Non posso, in ogni caso comprendere quale delle citate tre formole sia la vera, in quanto che risguarda la teoria degli eteri gratuitamente combattuta in questi ultimi tempi, sulla scorta della discussione dell'analisi di questo sale.

3247-3249. Terminando questo lungo capitolo, parmi utile riassumere i punti principali che a mio avviso vogliono essere prontamente dai chimici disaminati.

1.° L'azione del potassio su l'alcool, l'etere solforico e gli eteri formati dagli idracidi.

2.° L'azione della potassa e degli alcali in generale su l'alcool e l'etere solforico.

3.° La ricerca delle combinazioni formate cogli idracidi corrispondenti all'acido solfovinico ed ai solfovinati.

4.° Una ricerca analoga per l'acido nitrico, l'acido arsenico, ed in generale per gli acidi minerali possenti che abbiano o no la proprietà di eterificare l'alcool.

5.° La stessa questione in ciò che risguarda gli acidi organici.

6.° Cercar di produrre l'etere carbonico per paragonarlo allo zuccaro propriamente detto.

7.° Studiar di nuovo l'olio di vino pesante, e l'olio di vino leggiero, come pure i cristalli che quest' ultimo produce.

8.° Studiar l'azione dell'ammoniaca sull' olio di vino pesante.

9.° Cercar di produrre l'etere solforoso, l'etere nitrico propriamente detto, l'etere idrofluorico, cc.

10.° Ottenere le combinazioni del solfo, del fosforo, analoghi al liquore degli Olandesi.

CAPITOLO IX.

AZIONE DEL CLORO, DEL BROMIO, E DELL' IODIO SU L'ALCOOL. — CLOROFORMIO, BROMOFORMIO, IODOFORMIO, CLORAL E BROMAL. — PRODOTTI OLEOSI FORMATI DAL CLORO CON L'ALCOOL E L'ETERE.

3250. L'azione del cloro, del bromio o dell'iodio su l'alcool, può dare origine a due sorti di prodotti che andremo qui esaminando, comechè si tolgano evidentemente dalla serie dell'idrogeno carbonato.

Quando l'azione del cloro o del bromio si esercita direttamente su l'alcool puro se ne ottiene il corpo conosciuto sotto il nome di *cloral* o di *bromal*. L'*iodal* non è conosciuto più che il *solfal*, il *fosfal* ed altri composti analoghi che sarebbe curioso il produrre.

Il cloral si forma in virtù di regole di sostituzione già stabilite. Si rappresenta coll'ossido di carbonio e un altro corpo che indicheremo sotto nome di cloroformio. Lo stesso dicasi del *bromal* rappresentato dall'ossido di carbonio e del bromoformio.

Il cloroformio può ottenersi, non più facendo operare direttamente il cloro su l'alcool, ma ponendo questi due corpi in contatto coll'intermediario d'una base o ancora

facendo operare questa base sul *cloral*. La sua composizione è precisamente la stessa di quella dell'acido formico anidro, supponendo che l'ossigeno di questo acido fosse sostituito dal cloro. Esistono due altre combinazioni analoghe: il bromoformio e l'iodoformio. Si perverrà certamente a formare il solfoformio, il fosfoformio ed altri prodotti della stessa natura. I tre corpi già conosciuti che fanno parte di questo gruppo possedono un sapor zuccheroso e si convertono sotto l'influenza degli alcali idratati in formiati e cloruri, bromuri o iodurі.

Cloroformio.

Soubeiran, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXVIII, p. 131.
Liebig, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIX, p. 146.
Dumas, *Ann. di chim. e fis.*, t. LVI, p. 113.

3251. In questi ultimi anni Soubeiran e Liebig hanno scoperto, presso a poco in pari tempo, una combinazione eterea notevolissima, che producesi facilmente distillando dell'alcool con del cloruro di calce disciolto nell'acqua.

Il cloroformio si presenta sotto forma d'un liquido densissimo, limpido e trasparente come l'acqua. Il suo odore e le sue proprietà fisiche hanno qualche analogia con quelle dell'olio degli Olandesi; ma è più denso e il suo punto di ebollizione è meno elevato.

La sua densità a 18° cent. è di 1, 480, bolle a 60°, 8. La densità del suo vapore è eguale a 4, 2.

Il cloroformio non è infiammabile. Pure ponendo nella fiamma dell'alcool una bacchetta di vetro umettata, notasi una fiamma gialla e fuliginosa.

L'olio di gas oleofaciente di leggieri s'infiamma a pari circostanze, ed arde con una fiamma grande e luminosa, il cui orlo inferiore trovasi sempre colorato in verde.

Se si fa passare il cloroformio in vapori su del ferro o del rame metallico portati a rosso, si decompone interamente. Si ottiene un cloruro metallico ricoperto di carbone, ma non del gas infiammabile, a detta del signor Liebig, del che è difficile render ragione. Conducendo il suo vapore per traverso ad un tubo di vetro, riscaldato a rosso oscuro, si ottiene una piccolissima quantità di gas, di cui una parte è assorbita dall'acqua e l'altra si accende ed arde con fiamma verde. La superficie interna del tubo diventa nera e si copre di una moltitudine di cristalli bianchi filamentosi, che, a giudicarne dal loro odore, hanno una grande rassomiglianza col cloruro di carbonio solido di Faraday.

È decomposto dalla calce a rosso debole, e non si ottiene alcuna traccia di gas infiammabile. Ad una temperatura più alta si ottiene del gas ossido di carbonio, la cui formazione è dovuta alla reazione del carbone deposto sul carbonato di calce prodotto.

Il cloroformio non è decomposto dal potassio. E però lo si può distillare su questo metallo senza che vi si manifesti la menoma alterazione. Pure si nota che il potassio si copre al cominciare di questa operazione di alcune bolle di gas idrogeno che sembrano aumentarsi, portando il liquido alla ebollizione. Riscaldato nel vapore del cloroformio, il potassio s'infiamma con esplosione. Si forma del cloruro di potassio e del carbone che si deposita.

Non è facilmente decomposto dagli alcali idratati o disciolti: si vedrà poi difatto che coll' aiuto di questi corpi si produce nella decomposizione del cloral. Pure sotto l'influenza d'una ebollizione prolungata, il cloroformio finisce col convertirsi in cloruro ed in formiato, decomponendo l'acqua o la base.

L'alcool e l'etere lo disciolgono facilmente, ma l'acqua lo precipita da queste dissoluzioni. Discioglie del fosforo, del solfo, dell'iodio, corpi che non esercitano su lui alcuna azione decomponente.

Si ottiene questa nuova combinazione distillando un misto di cloral, composto che sarà altrove descritto, con del latte di calce, della potassa o dell' acqua di barite. Si raccoglie un liquido densissimo, limpido e trasparente. Lo si agita a parecchie riprese con dell'acqua pura, e dopo aver innalzato la maggior parte dell'acqua con una cannuccia, si aggiunge al residuo sei od otto volte il suo volume d'acido solforico concentrato. Si agita vivamente, si lascia riposare, e si decanta il cloroformio che surnuota all' acido. Finalmente lo si distilla a bagnomaria con della barite in un apparecchio ben secco. Per tal modo si ottiene il cloroformio puro e privo d' acqua.

Si può procurarsi facilmente questo corpo, ed in grande quantità, distillando dell' alcool dilutissimo d' acqua con del clorite di calce. Per una libbra di clorite di calce e tre libbre d'acqua si prendono 2 a 3 once di spirito di vino. Siccome per la distillazione la massa si gonfia di molto, bisogna scegliere un matraccio abbastanza capace. Si ottiene un peso di cloroformio eguale a quello dell' alcool adoperato.

Si può ottenerlo in pari modo ed in maggior quan-

tità ancora distillando dell'acetone con del clorito di calce a circostanze pari.

L'analisi dà per la composizione del cloroformio la formola seguente:

C^4	153, 04	10, 24
I^2	12, 50	0, 83
Cl^6	1327, 96	88, 93
	1463, 50	100, 00

Questi risultamenti si accordano con la densità del suo vapore.

Si ha difatto

4 vol. carbonio	=	1, 6864
2 vol. idrogeno	=	0, 1376
6 vol. cloro	=	14, 6300
		16, 4540

$$\frac{16,4540}{4} = 4,113$$

Bromoformio.

Dumas, *Ann. di chim. e fis.*, t. LVI, p. 113.

3252. Si ottiene facilmente col bromio una combinazione analoga al cloroformio. Per prepararla si forma del bromuro di calce e lo si tratta con l'alcool o con l'acetone, precisamente come se si operasse sul cloruro di calce. I fenomeni sono i medesimi e si ottiene egualmente un liquore oleoso e pesante.

Questo agitato con dell'acido solforico, giunge col riposo, in fondo al vase, perchè è più pesante dell'acido solforico concentrato. Lo si travasa con una cannuccia, e lo si rettifica con la distillazione. Posto in contatto con del cloruro di calcio fuso, abbandona l'acqua o l'alcool che avrebbe potuto ritenere. Il cloruro di calcio fuso sopranuota, il liquore sendo più denso di lui. Bisogna agitare di quando in quando e prolungare il contatto.

Siccome questa materia è meno volatile del cloroformio, è più facile a convertirsi in bromuro di potassio ed in formiato di potassa colla semplice ebollizione con una dissoluzione di questo alcali.

Il bromoformio contiene

C^4	=	153, 04	4, 93
I^2	=	12, 50	0, 40
Br^6	=	2934, 90	94, 67
		3100, 44	100, 00

Iodoformio.

Serullas. *Ann. di chim. e fis.*, t. XX, p. 163, t. XXII, p. 172, t. XXII, p. 222 e t. XXVIII, p. 56.
Dumas, *Ann. di chim e fis.*, t. LVI, p. 113.

3253. V'ha un corpo analogo ai due precedenti che Serullas avea da gran tempo ottenuto, trattando l'iodio in circostanze simili a quelle che furono più sopra enunciate.

L'iodoformio è solido: cristallizza in pagliuzze perlate, d'un giallo di solfo. È friabile e cedevole al tatto: esala un odor di zafferano. Non ha sapore, ma la sua dissoluzione alcoolica possede un sapore zuccherato. Ad una temperatura più alta, insufficiente per carbonizzare la carta, si decompone in iodio, acido idriodico e carbone. È poco solubile nell'acqua: si discioglie pure nell'alcool, d'onde si precipita coll'acqua.

Lo si ottiene versando una soluzione alcoolica di potassa o di soda in una soluzione alcoolica d'iodio, sino a che sia decoloratissima. Si evapora il liquido a secco e si lava il residuo coll'acqua fredda che seco trascina tutto l'ioduro di potassio o di sodio, e lascia l'iodoformio. Questo, disciolto nell'alcool bollente, cristallizza poi col raffreddamento.

L'iodoformio riscaldato con una dissoluzione di potassa, entra in fusione, e sembra volatilizzarsi in parte durante l'ebollizione. Il liquido racchiude molto ioduro di potassio e di formiato di potassa.

Provandosi a riscaldarlo in una campana curva, a metà piena d'azoto secco e puro, con un po' di potassa, questo si fonde, diventa incandescente e determina una violenta esplosione.

I risultamenti della sua analisi conducono alla formola seguente.

C^4	= 153, 04	3, 12
H^2	= 12, 50	0, 26
Io^6	= 4730, 58	96, 62
	4904, 04	100, 00

Cloral.

Liebig, *Ann. di chim. e fis.* t. XLIX, p. 146.
Dumas, *Ann. di chim. e fis.* t. LVI, p. 113.

3254. Sotto questo nome, che ricorda soltanto quello di cloro e di alcool, Liebig indica uno dei prodotti che si ottengono coll'azione del cloro su l'alcool.

Questo composto presentasi come un liquido chiaro e trasparente, incoloro, viscido al tatto, che macchia la carta alla maniera degli olii grassi; ma queste macchie in breve spariscono.

La sua densità a 18° è di 1,502. Bolle a 94° c. e distilla senza soggiacere ad alterazione. La densità del suo vapore è eguale a 5,0 circa.

Il suo odore è penetrante, provoca la lagrimazione, il suo sapore è come nullo o un po' grasso. Allo stato anidro è causticissimo, soprattutto quando la pelle trovasi esposta al suo vapor bollente. Si discioglie nell' acqua facilmente, in grande quantità e senza residuo. Lasciando cadere alcune goccie di questo corpo nell'acqua, si precipita all'istante in fondo al vaso, sotto forma di liquido oleoso; ma riscaldandolo leggermente queste gocciole si disciolgono di subito. La dissoluzione del cloral nell' acqua non ha sapor pronunciato, ma acquista l'odore caratteristico al riscaldarsi della dissoluzione. Il liquido non possede reazione acida. Versandovi del nitro d'argento non v'ha precipitato di cloruro d'argento. Quando anche la dissoluzione concentrata dal cioral nell'acqua fosse sottoposta alla ebollizione con dell' ossido rosso di mercurio, non si nota alcun cangiamento.

Se invece di riscaldare dolcemente il cloral con dell' acqua lo si mette a contatto con alcune gocciole di questo liquido vi si combina agitandolo con producimento di calore. Alcuni momenti dopo, questa combinazione si rappiglia in una massa cristallina.

Versando alcune gocciole di cloral in una boccia, le pareti del vaso si coprono bentosto di una moltitudine di sottili cristalli, aggruppati in istelle, e che si incrociano in ogni verso. A tal fine l'aria dev'essere un po' umida, perchè se il vase e l'aria sono perfettamente secchi, non si produce nulla.

Questi cristalli posti a contatto con dell'acqua, vi si disciolgono col calore senza lasciar residuo. Tale dissoluzione contiene del cloral, che non ha subito in tale cristallizzazione alcuna alterazione. Devonsi considerare questi cristalli come un idrato di cloral.

Quando il cloral non è perfettamente puro e contiene un po' d'acqua, diventa torbido dopo alcuni giorni, e lascia deporre un corpo bianco che diremo cloral insolubile. Questo si forma più facilmente, quando si abbandona il cloral a sè stesso, su dell'acido solforico di commercio.

Il cloral discioglie l' iodio, il bromio, il fosforo e lo solfo. Si discioglie facilmente coll'aiuto del calore. L'iodio gli comunica un colore purpureo ricchissimo.

Gli ossidi metallici anidri sono impotenti sul cloral. Si può distillarlo su dell'ossido di rame, di magnesia o di mercurio senza che provi la menoma alterazione. Si comporta nello stesso modo colla calce, la barite e la stronziana anidra. Ma distillando il cloral con questi ultimi ossidi, un tal liquido dev'essere in eccesso, perchè riscaldati soltanto sino alla temperatura dell' acqua bollente nel vapore del cloral, questi ossidi lo decompongono instantaneamente.

Facendo passare del vapore di cloral su della calce o della barite anidre e riscaldate, queste basi diventano incandescenti. Si sviluppa dell'ossido di carbonio, si forma un cloruro metallico impregnato d' un carbone leggiero. Accade bene spesso che rettificando del cloral su della barite o della calce, al momento in cui il liquido più non copre il residuo, tutta la massa si scalda, al punto di diventar rossa e riman lungo tempo in tale stato d'incandescenza. Si ottiene allora per residuo molto cloruro di bario o di calcio mescolati con una materia bruna. Passa alla distillazione un olio colorato che non è punto cloral.

Il vapor del cloral passando su del ferro o del rame portati a rosso li cambia in cloruri metallici. Si trovano coperti d'uno strato d'un carbone poroso brillante.

Questi ossidi alcalini decompongono il cloral allo stato idrato o disciolto nell'acqua colla maggiore facilità e con sviluppo di calorico. In tale decomposizione non si nota nè cambiamento di colore nè sviluppo di gas. Si produce del cloroformio che si separa, del formiato che si discioglie e in pari tempo un po' di cloruro derivante dalla distruzione d'una porzione di cloroformio.

L'acido nitrico pare su lui impotente anche a caldo. Si può farlo bollire nel cloro gasoso, e esporlo al sole in una boccia piena di cloro, senza che vada soggetto ad alterazione. Si colora soltanto in giallo, dacchè è in contatto del cloro disciogliendo un po' di gas.

3255. La maniera più sicura d'ottenere il cloral puro consiste nel sommettere l' alcool assoluto all' azione del cloro secco. Sarà facile farsi un'idea delle precauzioni da prendere, quando dirò che per trattare un semichilogrammo di alcool son necessari almeno mille e dugento litri di cloro, e che si formano circa mille e cinquecento litri d'acido idroclorico gasoso.

Preparasi il cloro per mezzo del perossido di manganese, del sal marino e dell'acido solforico. La boccia che serve a produrlo, di quindici o venti litri di capacità, può andar ricevendo le materie necessarie alla produzione della totalità del cloro, sicchè non resta più che aggiungere dell'acido solforico a norma del bisogno.

Il cloro gasoso è ricevuto in una prima boccia di Wonlf vuota, ove si raffredda, e lascia parte deporre della propria umidità. Passa poi in una seconda boccia che contiene del cloruro di calcio, poi in una terza boccia vuota e secca, destinata ad accogliere l'alcool se sorvenisse un assorbimento durante la durata della esperienza.

Il cloro giunge finalmente in una boccia che contiene l'alcool e sviluppasi in fondo a quello. La boccia porta un tubo che dirige i vapori d' acido idroclorico in un buon cammino.

Si eccita vivamente la corrente di cloro che da prima è del tutto convertita in acido idroclorico. Da che la conversione si rallenta, l'alcool si colora in giallo. Allora si mettono alcuni carboni sotto alla boccia e bentosto il colore sparisce. Partendo da questo punto bisogna mantener l'alcool tiepido ed innalzare vieppiù la temperatura, sempre continuando una corrente di cloro rapida sino a che il liquido quasi bollente non operi sul cloro che lo traversa.

In dodici ore si possono convertire in cloral dugento grammi d'alcool. Operando su cinque o sei cento grammi l'esperienza esige due o tre giornate.

Il liquor che rimane nella boccia è commisto con due o tre volte il suo volume d'acido concentrato. Il misto introdotto in una storta è immediatamente sottoposto ad una accurata distillazione. Dalla prima impressione del fuoco, il cloral si raccoglie alla superficie dell'acido sotto forma d' un olio limpido e fluidissimo che rapidamente si volatilizza.

Il prodotto volatile ottenuto è posto in una boccia con un termometro. Lo si fa bollire sino a che il suo punto di ebollizione s'innalzi a 94 o 95°. È primamente più basso, ma ben tosto arriva a quel termine prefisso.

Il liquore residuo deve essere ridistillato con dell'acido fosforico concentrato, e sottoposto quindi di nuovo alla ebollizione.

Finalmente si introduce il prodotto in una storta ove si è messo un po' di calce spenta, poi di fresco calcinata

a rosso. Si distilla a bagno d'acqua saturata di sal marino, e si ha il cloral puro, o quasi puro.

Nella purificazione del cloral, l'acido solforico è adoperato per separare l' alcool che sarebbe sfuggito all'azione del cloro. Ritiene questo alcool o lo trasforma in etere solforico. Si impadronisce inoltre dell' acqua che accompagna il cloral gregio. Facendo bollire il cloral trattato coll'acido solforico, se ne separa dell'acido idroclorico, o dell'etere solforico, od anche, a rigore dell'alcool, se ne residuasse. Finalmente rettificandolo sulla calce viva, si trae l' acido idroclorico rimanente e purchè la temperatura sia ben regolata, il cloral idratato rimane nella storta, perchè il suo punto di ebollizione è più alto di quello del cloral anidro.

Bisogna evitar l'uso d'un eccesso di calce, come abbiamo già veduto. Difatto, dacchè la materia è quasi interamente volatilizzata, e che la calce si trova in presenza del vapor di cloral, si stabilisce una vivissima reazione. La calce diventa incandescente, e tutto il cloral si trova distrutto o sostituito da un olio giallastro che si volatilizza. Si forma del cloruro di calcio ed una materia bruna che con esso rimane nella storta.

Quando si ha del cloral anidro, basta mescolarlo col suo volume d' acqua per ottenere il cloral idratato. Si discioglie con calore e il liquore evaporato nel vuoto od anche all'aria somministra una bella cristallizzazione di cloral idratato.

3256. I diversi risultamenti delle mie analisi danno per formola del cloral anidro, $C^8 I^2 Cl^6 O^2$, la quale somministra i seguenti rapporti:

C^8	306, 08	16, 6
I^2	12, 50	0, 7
Cl^6	1327, 92	71, 9
O^2	200, 00	10, 8
	1846, 50	100, 0

Calcolando dalla stessa formola la densità del vapore di cloral, si trovano le cifre seguenti:

C^8	3, 3744
I^2	0, 1375
Cl^6	2, 2052
O^2	14, 5296
	20, 2468

$$\frac{20,\ 2468}{4} = 5,\ 061.$$

Abbiamo veduto che il cloral, a contatto con una base, come la potassa, la soda, la barite, ec., ed anche l'ammoniaca liquida si converte, sotto l'influenza dell'acqua, in cloroformio ed in acido formico. La sua formola spiega perfettamente una tale reazione. Di fatto, il cloral si rappresenta con del cloroformio e dell'ossido di carbonio a volumi eguali, ed è noto che l'ossido di carbonio, unendosi all'acqua, può costituire dell'acido formico.

La reazione del cloral in tal caso verrebbe rappresentata nel modo segnente:

$$C^8\ O^2\ I^2\ Cl^6 + I^2\ O = C^4\ I^2\ O^3 + C^4\ I^2\ Cl^6\ .$$

Ma siccome lo stesso cloroformio può dar origine ad un cloruro metallico e ad un formiato, in presenza d'una soluzione alcalina bollente, si comprende che una porzione di questo corpo sarà esattamente per siffatto modo decomposta, tanto più che trovasi esposta in istato nascente all'azione della base. Di là una nuova quantità di formiato ed una certa quantità di cloruro.

3257. *Cloral idratato.* Ho già detto come il cloral si disciolga nell'acqua con sviluppo di calorico, e come la dissoluzione esposta al vuoto secco vi si concreti in una massa bianca cristallizzata. Si ottiene lo stesso risultamento con una evaporazione spontanea all'aria. Il cloral cristallizza allora più regolarmente ed affetta la forma romboidale. Non bisogna lasciar troppo a lungo all'aria questo prodotto, perchè si volatilizza a mo' della canfora comune.

Le analisi danno, per la composizione del cloral idratato, la formola seguente che è semplicissima, $C^8\ I^2\ Cl^6\ O^2 + I^4\ O^2$, ove supponesi ogni volume di cloral combinato con un volume di vapor acqueo.

Da questa composizione vedesi che il cloral idratato può rappresentarsi coll'acido idroclorico e coll'ossido di carbonio, ma nulla indica che gli elementi vi siano combinati sotto tal forma, e tutto prova al contrario che è una semplice combinazione di cloral e d'acqua.

Difatto la densità del suo vapore si è trovata eguale a 2,76. Ora se prendesi la densità del cloral idratato e quella del vapor acqueo, a pari volume trovasi:

1 vol. cloral	5, 061
1 vol. vapor acqueo	0, 620
	5, 681

$$\frac{5,681}{2} = 2,840$$

E però il cloral idratato si compone d' un volume di cloral anidro e d'un volume di vapor acqueo, senza condensazione.

3258. *Cloral insolubile.* Sotto questo nome Liebig indica una sostanza singolare che formasi quando si abbandona il cloral all' azione dell'acido solforico concentrato alla consueta temperatura. Lo si ottiene ponendo in una boccia smerigliata, del cloral puro con cinque o sei volte il suo volume d'acido solforico di commercio: la boccia ben turata è abbandonata a sè stessa per ventiquattr' ore. In capo a questo tempo il cloral trovasi convertito in una sostanza bianca sporca ed abbastanza soda. In capo a qualche giorno sciogliesi il tutto nell' acqua, avendo cura di scuoter la materia per renderne più facile la lavatura: si passa il tutto sur un filtro, che si lava ad acqua bollente, finchè il liquido sembri acido. La polvere bianca rimasta sul filtro, disseccata all'aria, possiede un odor debole etereo particolare.

Questo prodotto presenta alcune singolari proprietà. È presso a poco insolubile nell'acqua anche bollente. Nè l'alcool nè l' etere lo disciolgono. Distillato con dell' acido solforico concentrato, si comporta come lo stesso cloral, e dà un liquido incoloro, dotato di tutte le proprietà del cloral. Dopo alcuni giorni, a detta di Liebig, un tal liquido ripiglia da sè stesso lo stato del corpo bianco e diventa solido ed insolubile. Pure in questa distillazione sembra decomporsene una piccola parte, perchè l'acido solforico annerisce e il prodotto della distillazione contiene dell' acido idroclorico. Se si riscalda il corpo bianco in una storta, a bagno d' olio, a 150 o 200°, lo si vede sublimarsi senza fondere, il prodotto volatilizzato è nondimeno liquido e cristallizza alla maniera del cloral idratato.

Il cloral insolubile contiene

Carbonio	17, 75
Idrogeno	1, 10
Cloro	67, 74
Ossigeno	13, 41
	100, 00

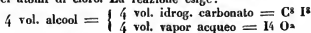
Questi numeri conducono alla formola seguente:

C^{24}	918, 2	17, 62
I^{8}	50, 0	0, 96
Cl^{16}	3541, 1	67, 98
O^{7}	700, 0	13, 44
	5209, 3	100, 00

Paragonando questa formola con quella del cloral la si vede rappresentata da tre atomi di cloral, che avrebbero perduto due atomi di cloro e guadagnato due di acqua. Il che basta per dar ragione della formazione di questo composto, ma non però a soddisfar pienamente su questo punto ed ancor meno in ciò che risguarda l'intima sua natura che rimane ignota.

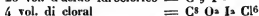
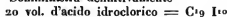
3259. Se torniamo ora all'insieme dei risultati precedenti vedremo esser facile rappresentare non solo tutte le reazioni che vi si trovan esaminate, ma ancora molte altre che a primo aspetto sembravano poco ad esse affini.

Sottoponendosi l'alcool all'azion del cloro, vedesi che conserva il suo carbonio intatto, tutto il suo ossigeno, e perde dieci sopra dodici atomi d'idrogeno, guadagnando sei atomi di cloro. La reazione esige:

4 vol. alcool = { 4 vol. idrog. carbonato = $C^{8}\ I^{8}$
{ 4 vol. vapor acqueo = $I^{4}\ O^{2}$

6 vol. di cloro.

Somministra definitivamente

20 vol. d'acido idroclorico = $C^{l9}\ I^{10}$

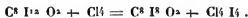
4 vol. di cloral = $C^{8}\ O^{2}\ I^{2}\ Cl^{6}$

E però definitivamente ogni volume d'alcool dà un volume di cloral.

Studiando attentamente questi risultamenti, si vede inoltre che i dieci volumi di idrogeno tolti all'alcool furono adoperati per sei volumi di cloro soltanto. Ora quando mi sono occupato di queste analisi, sapeva per esperienze relative all'azion del cloro sull'essenza di trementina, che ogni volume d'idrogeno tolto, era sostituito da un egual volume di cloro, fenomeno che già ho considerato in modo più generale, sotto il titolo *Teoria delle sostituzioni* (2957). Doveva dunque aspettarmi che i dieci volumi di idrogeno perduti dall'alcool sarebbero sostituiti da dieci volumi di cloro, il che non è vero.

La causa di tal differenza è facile a comprendersi. L'alcool può essere rappresentato dall'alcool e dall'idrogeno carbonato, e da che si ammette che il cloro opera

sull'idrogeno dell'acqua tutt'altrimenti che sull' idrogeno dell'idrogeno carbonato, si ha la chiave dell'indicata apparente anomalia.

Si comprenderà da questa distinzione che il cloro e l'alcool rappresentano qui veramente idrogeno carbonato, acqua e cloro. Sendo tali corpi posti a contatto, si comprenderà anche che il cloro determinerà la decomposizione dell'acqua, s'impadronirà dell'idrogeno, per formar dell'acido idroclorico, e lascierà all'idrogeno carbonato la facoltà d'unirsi all' ossigeno dell' acqua. Si avrà per tal modo:

$$C^8 I^{12} O^2 + Cl^4 = C^8 I^8 O^2 + Cl^4 I^4 .$$

Ma la formola $C^8 I^8 O^2$, non è altra cosa che quella dell'etere acetico. È essenziale verificare se difatto la produzione di quest' etere possa aver luogo sotto tale influenza.

Si è presa una boccia contenente tre litri di cloro secco e vi si sono versati sei grammi d'alcool, il che corrisponde presso a poco alle proporzioni della formola indicata. La boccia s'è fortemente riscaldata, il cloro sparì in poco tempo e il liquore versato in una storta, con un eccesso di creta, s'è separata in due strati alla prima impressione del calore. Uno d'essi leggiero, fluidissimo ed etereo s'è interamente distillato a bagnomaria: era perfettamente neutro e possedeva al massimo grado i caratteri dell' etere acetico.

Ponendo nell'alcool, della calce a porzioni, a misura che la corrente di cloro le fa sparire, si può graduare l' azione a volontà. Si ottiene così dell' etere acetico in maggior quantità che col mezzo precedente.

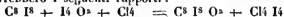
Finalmente, quando preparasi l'olio che formasi coll'azione del cloro su l'alcool, e che lo si è separato dal liquore che soprannuota, basta saturar questo liquido colla creta e distillarlo a bagnomaria, per riconoscervi la presenza dell' etere acetico. Parecchi chimici ne hanno già indicata la presenza in questo ultimo prodotto.

Ciò posto, vedesi che sotto l'influenza della prima reazione del cloro, possono prodursi primieramente con quattro volumi di alcool, due volumi di etere acetico: perdendo l' alcool quattro volumi d' idrogeno, e producendo otto volumi d'acido idroclorico senza che il cloro s'unisca agli altri elementi dell' alcool.

Partendo da questo punto, che contrassegna il limite al quale tutta l'acqua dell'alcool è sparita, l'azione del cloro rientra nella regola indicata più sopra. Ne rimane

di fatto $C^8 I^8 O^2$, che perdendo I^6, guadagna precisamente Cl^6 per costituire i quattro volumi di cloral.

Così dividendo la reazione in queste due epoche, si avrebbero i seguenti rapporti:

$$C^8 I^8 + I^4 O^2 + Cl^4 = C^8 I^8 O^2 + Cl^4 I^4$$
$$C^3 I^8 O^2 + Cl^{12} = C^8 I^2 Cl^6 O^2 + Cl^6 I^6$$

Rapporti che sono precisamente quali gli ha indicati la teoria, che consiste nel considerare l'alcool siccome formato di volumi eguali di vapore d'acqua e di idrogeno carbonato; la qual cosa mi convince che adottandola in quest'opera, riunisco fatti certi col più probabile punto di vista.

Olio cloralcoolico.

Berthollet. *Mem. dell'accad. delle scienze*, 1785.
Thenard, *Mem. d'Arcueil*, t. II, p. 147.
Despretz, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXI. p. 437.
Van Mons, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXIV, p. 141.
Morin, *Ann. di chim e fis.*, t. XLIII, p. 225.
Liebig, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIX, p. 191.

3260. Il prodotto oleoso derivante dall'azione del cloro su l'alcool, indicato indistintamente sotto i nomi di etere clorato o d'etere clorico, fu per la prima volta ottenuto da Scheele, che preparava questo corpo con diversi procedimenti: ora saturava l'alcool di gas acido idroclorico, e distillava il liquido su del perossido di manganese: ora distillava l'alcool puro con dell'acido idroclorico e del perossido di manganese: ora finalmente usava del sal marino, del perossido di manganese, d'alcool e d'acido solforico. Otteneva con tali diversi mezzi una materia oleosa più pesante dell'acqua. Berthollet e più tardi Thenard, hanno ripreso lo studio di questo stesso corpo, che prepararono facendo passar del cloro lavato nell'alcool puro.

D'allora in poi molti chimici valenti sonosi esercitati su tale proposito senza per nulla rischiarare di più la cognizione delle vere proprietà di questo corpo. Ma comparativamente esaminando i loro risultati vedesi aperto che la reazione complicata del cloro su l'alcool diè origine a parecchi distintissimi prodotti, che riesce difficilissimo l'isolare e che variano singolarmente, secondo che l'azione del cloro fu più o meno prolungata.

Soggiungerò, che confondendo i prodotti dell'azione del cloro su l'alcool con quelli provenienti dall'azione dello stesso corpo su l'etere solforico e sull'idrogeno bi-

carbonato, erasi accresciuta la complicazione di questo argomento: è evidente infatti che tali azioni sono distinte e devono essere separatamente descritte.

Quando si fa passare del cloro lavato e secco nell'alcool a 36°, questo gas, al principiare dell'operazione, è assorbito in totalità: il liquore ingiallisce e si riscalda molto: per lungo tempo non si sviluppa più acido idroclorico forse perchè l'alcool non intaccato ritiene un tal gas in dissoluzione. Continuando l'operazione vedesi uno strato oleoso depositarsi in fondo al provino, tanto più lento a formarsi che l' alcool è meno acquoso: in tal tempo l'acido idroclorico si sviluppa altronde in abbondanza, e tale sviluppo è favorito dall' innalzamento di temperatura derivante dalla reazione.

Si può sospendere l'operazione quando il terzo del liquido, sembra formato di materia oleosa, se si è fatto uso d' alcool a 36.°

Aggiugnendo dell'acqua al liquido contenente questa materia oleosa, se ne precipita una nuova quantità che si depone pure in fondo al vaso: si separa il tutto colla decantazione.

Questo prodotto arrossa fortemente la carta di tornasole, ed è difficilissimo a neutralizzarsi: invano si prova ad agitarlo a parecchie riprese coll'acqua, invano si adoperano per saturarlo gli alcali caustici, l'ammoniaca, che la sua acidità resiste ad ogni prova e ricomparisce bentosto quando sembra distrutta. È inoltre profondamente alterato da questi diversi corpi che danno origine ad una materia bruna, fioccosa, avente l'aspetto d'ulmina e che fu notata da tutti i chimici occupatisi di tale argomento.

I carbonati alcalini non producono questa materia bruna che alla lunga: ma non neutralizzano nè manco per ciò tali prodotti.

Il solo processo che possa adoperarsi per distruggere una tale acidità, consiste nel far bollire la materia oleosa precipitata dall'acqua insino a che il suo punto di ebollizione diventi presso a poco costante, la qual cosa accade verso i 190.° Il liquido altronde comincia a bollire ben al disotto dei 100.° Dopo questa ebollizione che scaccia tutto l'acido idroclorico non rimane che un sesto del liquido adoperato.

L'olio così ottenuto possiede un odore di menta peperina.

Siccome quest'olio presenta proprietà variabili, ed inol-

tre è alterabilissimo, prima che venga trattato come ho indicato, mi par inutile ricordar qui le analisi fatte sull'olio impuro: presentano desse differenze considerevoli dovute allo stato della materia ed alla imperfezione de' metodi analitici.

Distillando l'olio gregio con del cloruro di calce, o ben anche con dell'acido idroclorico e del perossido di manganese, si ottiene un prodotto che sembra più neutralizzabile, ma che è forse meno puro di prima. Alla fine di queste distillazioni si ottiene sempre una sostanza bianca cristallina, fusibile al disotto del 100° ed evidentemente nuova. Contiene del cloro e non si discioglie nell' acqua.

Quando si distilla l'olio, l'acido e il perossido di manganese, il misto si riscalda da sè medesimo, e si forma un prodotto di un verde intenso che si discioglie. Bentosto si dichiara una effervescenza, la tinta verde sparisce e si depongono fiocchi bruni. La temperatura s'innalza allora al punto che può esservi infiammazione ed anche esplosione. La qual cosa si evita con affusioni di acqua.

Tutti questi fenomeni vogliono essere profondamente esaminati.

Quanto alla questione di sapere se realmente una tale materia oleosa non rettificata contenga parecchi prodotti distinti, non può essere dubbiosa, perchè distillandola a bagnomaria con dell'acqua e del carbonato di calce, passa un liquido ricchissimo d'etere acetico, che si può isolare per mezzo del cloruro di calcio. La produzione dell'etere acetico in tal circostanza fu notata dalla maggior parte degli autori che si sono occupati di tale argomento.

Benchè il prodotto che bolle verso i 190°, e di cui già ho fatto parola, presenti una composizione che m'è sembrata costante, pure temerei, pubblicandola, dare risultamenti che ulteriori esperienze potrebbero forse in parte smentire. Mi contenterò di dire che contiene del carbonio, dell'idrogeno, del cloro e dell'ossigeno: che questo ultimo corpo vi si trova anzi in buon dato, il che arreca molto cambiamento nelle idee a tale proposito emesse da alcuni chimici.

CAPITOLO X.

AZIONE DEI NITRATI D' ARGENTO E DI MERCURIO SU L' ALCOOL.

Fulminati. — Acido fulminico.

HOWARD, *Nicholson's journal*, t. IV, p. 173.
CRUIKSHANKS, *Bibl. Britann.*, t. XIV. p. 65.
BERTHOLLET. *Bibl. Britann.*, t. XVIII, p. 259.
FOURCROY e THENARD, *Giornale delle miniere*, t. LXX, p. 283.
BRUGNATELLI, *Gehlen A.*, t. I, p. 655.
DESCOSTILS, *Ann. di chim.*, t. LXII, p. 193.
FIGUIER, *Ann. di chim.*, t, LXIII, p. 104.
LIEBIG, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXIV, p. 294.
GAY-LUSSAC e LIEBIG, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXV, p. 285.
AUBERT, PELISSIER e GAY-LUSSAC, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLII, p. 5.

3261. Quando si pongono a contatto dei nitrati d'argento o di mercurio, dell' alcool e dell' acido nitrico, si formano al calore della ebollizione dei sali particolari d'argento o di mercurio ai quali si dà il nome di fulminati, e racchiudono un acido distinto che ha per conseguenza ricevuto il nome di acido fulminico. Quantunque l'analisi abbia fatto vedere che l'acido fulminico può rappresentarsi con del cianogeno e dell'ossigeno, il che forma una specie d'acido cianico, è a desiderarsi che i i chimici rispettino i nomi di acido fulminico e di fulminati: avvertono tali sostanze da sè medesime del pericolo formidabile al quale si espone chi maneggia cotali preparazioni che già s' ebbero molte vittime.

Il fulminato di mercurio fu scoverto da Howard, le cui belle ricerche sulle proprietà meteoriche e sul raffinamento dello zuccaro hanno eccitato sì vivamente l'attenzione dei dotti e degli industriosi, per parecchi rispetti.

Tali sostanze erano stato l' oggetto di alcune analisi imperfette, quando il signor Liebig fece vedere che racchiudevano un acido comune, causa prima della loro fulminazione. Poco tempo dopo Gay-Lussac e Liebig ne determinarono la natura con precisissime analisi.

Deriva da queste che i fulminanti contengono un acido

che non ha potuto essere isolato, ma il cui composto è rappresentato da

4 at. carbonio	153, 04	35, 5
2 at. azoto	177, 02	41, 1
1 at. ossigeno	100, 00	23, 4
	430, 06	100, 0

Od anche da

2 at. cianogeno	330, 06	76, 6
1 at. ossigeno	100, 00	23, 4
	430, 06	100, 0

Questo acido, come ho già notato, è dunque isomerico con l'acido cianico propriamente detto; ma ne differisce per tutte le proprietà.

Sinora non si è potuto isolar l'acido fulminico sia puro, sia idratato. Ogni qualvolta si cerca separarlo da basi salificabili con un acido più possente di lui, i suoi elementi si combinano in altri rapporti o si associano gli elementi dell'acqua per dar origine a nuovi prodotti.

Gli ossacidi lo convertono in acido idrocianico ed in ammoniaca, risultato che non può spiegarsi se non si ammette la formazione d'una terza combinazione ossigenata che non fu riconosciuta. Gli idracidi danno origine a nuovi acidi composti di cianogeno e del corpo elettronegativo dell'idracido. Così gli acidi idroclorico ed idriodico, producono dell'acido idrocianico, e rimane in dissoluzione nel liquido un nuovo corpo acido, composto di cloro o d'iodio con del carbonio, dell'azoto o dell'idrogeno, le cui proprietà non furono studiate.

L'idrogeno sulfurato non produce acido idrocianico, ma un liquido acido le cui proprietà hanno dell'analogia con quelle dell'acido idrosolfocianico. La maggior parte delle esperienze tendenti ad isolare l'acido fulminico furono istituite sul fulminato d'argento.

Quando si tratta il fulminato d'argento con una dissoluzione di potassa, di soda, di barite o di calce caustica, la metà dell'ossido d'argento si precipita, e si ottiene un sale più solubile, nel quale l'alcali fu sostituito all'ossido d'argento precipitato. La nuova combinazione è un sal doppio d'argento e della nuova base.

Quando si tratta coll'acido nitrico, questo s'impadronisce della base più forte e si forma un precipitato di bifulminato d'argento, dotato, come il fulminato neutro di facoltà esplosiva. Questa proprietà di dar origine a

bisali ed a sali doppi trovasi nelle combinazioni dell'acido fulminico colla maggior parte delle basi.

Quando si scaldano i fulminati, e si sottomettono all'urto od allo sfregamento, si decompongono dando luogo ad una esplosione violenta e pericolosa.

3262. *Fulminato di mercurio.* Lo si ottiene disciogliendo una parte di mercurio puro in dodici parti di acido nitrico a 38 o 40.° Si aggiungono alla dissoluzione raffreddata undici parti d'alcool a 0.85. Il misto riscaldato a bagnomaria entra in ebollizione: lo si ritira dal fuoco dacchè il liquido comincia a turbarsi. L'ebollizione continua poi da sè stessa e s'accresce al punto che il liquido sarebbe cacciato fuori del vaso se non si versasse in porzioni dell'alcool in peso eguale a quello già adoperato. La reazione è accompagnata da uno sviluppo abbondante di fumi bianchi e densi formati di vapori di acido nitrico, di alcool o di etere iponitroso: di acido carbonico, di azoto e di diversi ossidi d'azoto: contengono inoltre vapori mercuriali che sono tolti.

Quando ogni suo movimento è cessato, si lascia raffreddare il liquido, che depone ancora del fulminato, si decanta e si riceve il fulminato sur un filtro; è d'un grigio giallastro. Per sbarazzarlo dal mercurio che può trovarvisi commisto, lo si discioglie in acqua bollente e gli si fanno subire parecchie cristallizzazioni: prende allora la forma di piccoli cristalli dendritici bianchi, a lucentezza setosa e cedevoli al tatto. Evaporando l'acqua madre acida e le acque madri provenienti da diverse cristallizzazioni, si ottiene una nuova quantità di questo sale.

Il fulminato di mercurio produce un'esplosione violentissima, quando lo si riscalda sino a 186° o che lo si sottopone ad una forte percussione. La scintilla elettrica e la scintilla d'un focile lo fanno parimente detonare. Lo stesso accade col semplice contatto degli acidi solforico e nitrico concentrati. Durante la esplosione si sviluppa del gas acido carbonico e del gas azoto, e se il sale è umido, si sviluppa anche un po' d'ammoniaca. Howard tentò adoperarlo come polvere d'archibuso, ma l'esplosione si fa in sì breve spazio di tempo che la canna si rompe da che il proiettile è posto in movimento, fenomeno che si riproduce del resto con tutte le polveri fulminanti.

Il fulminato di mercurio ha per formola Hg O. C4 Az² O, la quale riduciamo qui ai suoi elementi

4 at. carbonio	153, 04	8. 6
2 at. azoto	177. 02	9, 8
2 at. ossigeno	200. 00	11, 1
1 at. mercurio	1265. 00	70, 5
	1795, 86	100, 0

Deriva da questa formola che quando tal materia detona, non possono formarsi che due volumi di acido carbonico e due volumi d'azoto. Devono restare due atomi di carbonio per residuo, somministrando lo stesso mercurio del vapore che si unisce al gas.

E però una gramma di questo fulminato darebbe 0,155 di gas carbonico o azoto misurati a 0° e 0, 76. Al momento della esplosione questi gas dilatati occupano almeno uno spazio doppio. Il vapor mercuriale, che esso stesso è allora gasoso, forma un volume esattamente eguale a quello dei gas permanenti. Sicchè al momento della detonazione questo fulminato dà tanto fluido elastico quanto la polvere da archibuso, quantunque sommiuistri metà meno dei gas fissi.

Questo fulminato servendo di base alle esche fulminanti, è di qualche importanza il tener conto della rivivificazione del mercurio che accade al momento dell' esplosione. Di fatto, se è senza inconveniente per un cacciatore da sè solo potrebbe essere altrimenti per un soldato di linea, i cui abiti rimarrebbero impregnati di mercurio proveniente dall' esca del suo vicino.

Quando si fa bollire il fulminato di mercurio con un alcali caustico, od una terra alcalina, si decompone, lascia deporre la metà della base e dà origine a sali doppi nei quali l'alcali sostituisce l' ossido di mercurio precipitato.

Il sale doppio a base di potassa, la cui preparazione non riesce sempre, si depone in cristalli gialli che assumono la forma di stelle e che detonano coll' azione del calore. Il sale cristallizzato sendo ridisciolto, non cristallizza più, e il liquido diventa lattiginoso durante il raffreddamento. Spessissimo si ottiene in vece del sale cristallizzato una polvere gialla che non fa esplosione.

Si ottiene il sale a base ammoniaca disciogliendo il fulminato di mercurio con l'aiuto d'un lene calore nell' ammoniaca caustica. Durante il raffreddamento il sal doppio si deposita; è giallo, granuloso e violentemente.

detona. Facendo bollire il misto, si ottiene una polvere giallastra che non fa esplosione.

I fulminati doppi a base di mercurio furono poco esaminati. Insisteremo un po' più sui sali analoghi a base d' argento.

3263. Il fulminato di mercurio è generalmente adoperato adesso per esche da fucili *à capsule* a cagione della sua facile infiammazione, e sopra tutto in ragione della sua inazione sul ferro, che si lascia irrugginire dai misti fulminanti antecedentemente provati.

Questo fulminato secco detona facilmente coll'urto del ferro contro ferro, meno bene con quelle del ferro contro il bronzo, un po' meno con quello del marmo contro vetro, marmo contro marmo, o vetro contro vetro. Si è quasi certi però in sì siffatti diversi casi di determinare ad ogni colpo la esplosione. Vi si riesce difficilmente con ferro contro piombo, e non mai con ferro contro legno.

Coll'attrito s'infiamma ancora, ma le materie si dispongono in tutt' altr' ordine. Vi si riesce bene con legno contro legno, marmo contro marmo e finalmente ferro contro legno e contro marmo. Il fulminato cristallizzato detona più facilmente del fulminato polverizzato.

Umettato con cinque centesimi d' acqua, il fulminato di mercurio perde molto della sua infiammabilità. Detona però ancora coll' urto di ferro contro ferro: ma la parte urtata è la sola che arde, non produce fiamma e non trasmette infiammazione alle parti vicine. L' attrito di legno contro legno produce il medesimo effetto. Infiammato da un corpo rosso, fonde come la polvere d'archibuso umettata al quindici per cento.

Con dieci per cento d'acqua il fulminato si infiamma più ancora difficilmente; sparisce però coll' urto di ferro contro ferro, ma senza strepito e senza fiamma.

Con trenta per cento d'acqua non si provano più che rarissime detonazioni: esse hanno luogo sotto il macinatoio di legno scorrente sopra marmo ove si stritola il fulminato per preparare le esche. Questa detonazione limitatissima è senza sinistre conseguenze anche per l'operaio che maneggia il macinatoio.

Come ho già detto il fulminato di mercurio opera al momento della sua esplosione su tutti i corpi vicini come un mobile animato da una estrema velocità. I punzoni in acciaro fuso co' quali si calca questa polvere in fondo alle capsule di ottone in alcune fabbriche sono guasti dalle esplosioni che accadono di quando in quando,

quantunque i gas abbiano uno sfogo libero sui lati del punzone. Un'arma qualunque sarebbe ben tosto distrutta dall' uso d'una simil polvere.

Ecco inoltre alcuni risultati di esperienze che avevano per iscopo di constatare gli effetti della esplosione di questo fulminato.

30 gramme infiammate sul fondo d'un barile vi hanno fatto un foro come una palla lanciata da un pezzo da quattro.

25 gramme detonando sur una tavola posata a terra, l'hanno ridotta in pezzi e hanno aperto un foro in terra.

25 gramme detonando sur un barile sfondato l'hanno ridotto in pezzi. Un solido di acciaio di tre millimetri cubi di capacità e le cui pareti aveano tre millimetri di grossezza fu sovente rotto dalla esplosione del fulminato che conteneva.

25 gramme di fulminato, detonando all'aria libera, hanno comunicata l'infiammazione ad un' altra porzione collocata a cinque centimetri di distanza, ma una seconda dose deposta a dodici centimetri non ha detonato.

Quando si è fatta detonare una striscia di fulminato ricoperta di una striscia di polvere, questa è proiettata senza provare la menoma combustione. Se si infiammasse per prima la polvere determinerebbe beutosto la detonazione del fulminato che disperderebbe il resto della polvere senza dargli tempo d' infiammarsi. Tutti questi effetti derivano dalla rapidità della detonazione del fulminato e ne danno una specie di misura.

Quanto alla forza sviluppata dalla esplosione del fulminato di mercurio, è ben maggiore di quella della miglior polvere. Si è tratta certezza, a cagion d'esempio, che detonando sotto una massa cava di rame, la innalza ad una altezza quindici o trenta volte più grande.

Queste diverse esperienze spiegano abbastanza gli spaventevoli effetti osservati nelle esplosioni che hanno distrutte parecchie delle manifatture che si occupano in Francia della preparazione dalle esche fulminanti. Alcune libbre di materia che detonano bastano ad annientar una fucina. Devonsi dunque obbligare i manifatturieri a scompartire le officine in modo da isolare ogni operaio, a portare lo stesso genere di precauzione nel magazzinaggio delle esche fabbricate, che dovrebbero essere deposte a piccole dosi in magazzini distinti e separati a convenienti intervalli, e finalmente a collocare

questo sistema lontano da ogni abitazione. Altre precauzioni dovrebbero essere prese ancora pel trasporto delle esche che finirà col cagionare qualche grave inconveniente se vi si presta attenzione.

3264. Il fulminato di mercurio forma sempre la base delle esche, ma viene adoperato ora puro, ora misto di polvere d' archibuso, ora semplicemente misto di nitro. Queste addizioni hanno per iscopo d' indebolire la rapidità della esplosione e rendere per tal modo l'esca propria a sempre più propagare la infiammazione. Si mettono allora sei parti di polverino al più per dieci di fulminato. Ma da ciò che abbiam detto, è chiaro che il fulminato puro, detonando, lascia la metà del suo carbone per residuo, e che conseguentemente il nitro è il solo degli elementi della polvere che sia ben utile: serve ad ardere questo carbone. Ecco senza dubbio, ciò che ha indotto alcuni fabbricatori a mescere il lor fulminato di nitro. Altri rifiutano questi misti e li considerano come pericolosi, per ciò che al momento in cui vengono eseguiti, nasce tra la molecole di questi corpi un attrito che può produrre l'esplosione.

Le esche più comuni sono quelle conosciute sotto il nome d' esche *à capsules*, e contengono circa 16 milligrammi di fulminato. Se ne preparano altre dette *cerate*, e son pillole contenenti circa trentatre milli grammi di fulminato incorporato con della cera.

Con un chilogrammo di mercurio, trattato col processo già indicato, si ottiene un chilogrammo 1/4 di fulminato, che può somministrar circa quaranta mila esche a capsule.

Lo si lascia deporre: si pongono le acque madri da canto, si lava due o tre volte per decantazione, poi si lascia seccare. Come è in parte allo stato di cristalli, lo si staccia in qualche fucina per separare cotali cristalli dalla polvere, e questa operazione, che dovrebb'essere proscitta, è sovente causa di esplosioni. Abbiam veduto che il fulminato detona difatto facilissimamente coll'attrito.

Lo si pone allora quale si ottiene ed a piccole dosi sur una tavola di marmo, lo si umetta al trenta per cento di acqua: vi si aggiugne il polverino o il nitro, e si stritola il tutto con un macinatoio di legno sì da formare una pasta che si distribuisce nelle capsule.

3265. *Fulminato d'argento.* Ad ottenerlo si mettono in un matraccio d'un mezzo litro quarantacinque grammi d' acido nitrico a 38 o 40° di Beaumé ed una moneta

d'argento di mezzo franco. Quando l'argento è disciolto si versa il liquore in sessanta grammi d'alcool a 85° dell'alcoometro e si porta il misto ad ebollizione. Si turba ben presto e comincia a deporre del fulminato d'argento. Si allontana tosto il matraccio dal fuoco e vi si aggiungono per frazioni sessanta grammi d'alcool per diminuire l'ebollizione che da sè stessa continua.

Quando è cessata si lascia raffreddare, si getta il fulminato sur filtro e lo si lava all'acqua distillata, sino a che non trascini più acido. Il fulminato d'argento è allora bianco e puro.

Si stende il filtro sur un piatto riscaldato al vapore d'un bagnomaria; in poche ore il sale è secco. Il suo peso è eguale a quello dell'argento adoperato.

Il fulminato d'argento non detona a 100°, nè anche a 130°; ma il più leggiero attrito fra due corpi duri basta a farlo detonare, quand'anche sia diluito nell'acqua, ed a più forte ragione quando è secco, e soprattutto quando è secco e caldo. Bisogna dunque servirsi di bacchette di legno tenero e di cucchiai di carta nel prepararlo o nel maneggiarlo. Devesi evitare di metterne in mano, perchè basterebbe la detonazione di alcuni decigrammi a cagionarne la perdita. Bisogna evitar finalmente di conservarne e non farne che quanto si conta adoperarne di seguito.

Si ottiene anche col metodo seguente indicato da Brugnatelli. Si pongono 50 grani di nitrato d'argento fuso e ridotto in polvere fine in uno spazioso vaso di vetro, con una mezz'oncia d'alcool tiepido. Vi si aggiunge poi una mezz'oncia d'acido nitrico fumante che si mette in una sola volta, la massa entra in ebollizione, e dacchè la polvere nera in fondo al vaso è divenuta bianca, si aggiunge dell'acqua fredda che subitamente arresta ogni reazione. Tutta l'operazione si fa in pochi minuti.

Il fulminato d'argento si presenta in polvere cristallina, non arrossa la tintura di tornasole: all'aria ed alla luce, si altera lentamente, ma diventa rossa ed anche nera alla lunga. Si discioglie in trentasei parti d'acqua bollente, e cristallizza col raffreddamento del liquido in piccoli aghi bianchi; ha un sapor metallico fortissimo; è velenosissimo e produce a piccole dosi convulsioni mortali. Fu proposto adoperarlo per avvelenare i sorci.

Questo sale detona quasi con tanta violenza quanto l'ammoniaco d'argento e più fortemente del mercurio e dell'oro fulminanti. Un quarto di grano di fulminato

d'argento gettato sopra infocati carboni, produce una detonazione forte come un colpo di pistola. Fa esplosione colla scintilla elettrica, coll'attrito d'un corpo scabro, colla pressione o coll'urto d' un corpo duro. Quando lo si batte con un martello o si tocca con un tubo umettato d'acido solforico concentrato, detona al menomo contatto.

Una piccola porzione di sale collocata sur una carta da giuoco detona fortemente, riscaldata che questa sia alla fiamma d'una candela.

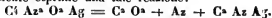
Tutti conoscono i petardi a fulminato, diventati ormai giocarelli da fanciulli. Facile ne è la preparazione. Con una dissoluzione gommosa o di colla, si fissa sul capo di due strisce di carta forte una piccola quantità di vetro in polvere grossa in uno spazio di circa un quarto di pollice. Si spande un po' d' argento fulminante su le strisce, tanto sul luogo ove si trova la polvere di vetro, che su quello umettato dall'acqua di gomma. Quando son secche se ne prendono due, si colloca l'una su l'altra, girando le parti armate al di dentro, e in modo che sieno vicinissime senza toccarsi. Si circonda il capo d'ogni estremità d'un sottile inviluppo che lo stringe, ma senza impedirgli di sdrucciolare su l'altra striscia. Tirando poi le striscia in senso opposto, la polvere fulminante detona coll'attrito che prova.

Si fanno cornetti, nei quali si pone del vetro in polvere con un po' d'argento fulminante; quando si gettano per terra con forza questi cornetti, o che si calcano col piede, fanno esplosione. Questo giuoco, non è senza pericolo, e il trasporto di sì fatte bazzecole offre probabilità d' esplosione, che devono indurre a non raccoglierne troppa quantità.

In tutte le ricerche relative al fulminato d'argento, non bisogna perder di vista che se questo corpo mai non detona quando è esposto solo a 100 od anche 130°, basta esporlo al più leggiero urto tra due corpi duri, anche sotto l'acqua, per vederlo a fulminar facilmente. Si può però stritolarlo in una capsula di porcellana con un turacciolo di sughero arrotondato o col dito, dopo averlo misto con quaranta volte il suo peso d' ossido di rame. Questo misto non detona più riscaldato; si può dunque procedere all'analisi del fulminato d' argento, come si trattasse d' una materia organica qualunque. Si riconosce facilmente la quantità di carbonio e d' azoto che trovasi nel sale.

A calcolare la quantità d'argento, basta trattar questo sale con l'acido idroclorico, e tutto l'argento è convertito in cloruro.

A riconoscere la natura dei prodotti che si formano quando si decompone col calorico il fulminato d'argento, bisognerebbe trovare modo di decomporlo senza esplosione. Si sa che mescolando le polveri fulminanti con polveri inerti, perdono in generale le loro esplosive proprietà. Il vetro in polvere fina fu provato senza successo; al momento del misto l'esplosione si produce sempre. Il cloruro di potassio riesce meglio: il misto non detona, ma col calore si forma del cloruro d'argento e la reazione si complica. Il solfato di potassa non offre alcuno di questi inconvenienti. Col suo aiuto e distillando i misti dei quali fa parte, si riconosce che il fulminato d'argento lascia sviluppare dall'acido carbonico e dell'azoto passando allo stato di sottocianuro. La formola seguente esprime una tale reazione:

$$C^4 Az^2 O^2 Ag = C^2 O^2 + Az + C^2 Az Ag.$$

Il fulminato d'argento contiene:

4 at. carbonio	153, 04	8, 1
2 at. azoto	177, 02	9, 4
2 at. ossigeno	200, 00	10, 7
1 at. argento	1350, 00	71, 8
	1880, 06	100, 0

Bifulminato d'argento. Lo si ottiene decomponendo il sal precedente con la potassa, la soda, la calce o la barite. Si depone dell'ossido d'argento e si forma un sale doppio a base alcalina. Filtrando il liquore, e mescendolo con dell'acido nitrico, questo s'impadronisce della base alcalina, e il sale acido a base d'argento si precipita sotto forma d'una polvere bianca, poco solubile nell'acqua fredda, ma che facilmente si discioglie nell'acqua bollente e cristallizza col raffreddamento; quando si scalda questo sale acido detona con violenza.

Fulminato di potassa e d'argento. Lo si prepara decomponendo il fulminato d'argento con la potassa caustica. Il liquor filtrato possiede un color bruno che sparisce quando lo si fa bollire. Si depone dell'ossido d'argento, sino dai primi istanti dell'azione della potassa, ma non tutto quello che è divenuto libero. Una porzione considerevole se ne depone ancora durante l'evaporazione. Vi si riesce meglio decomponendo il fulminato d'argento col cloruro di potassio, che precipita la metà del-

l' argento e forma il sal doppio solubile e indecomponibile con un eccesso del cloruro di potassio, di cui qui si tratta. Questo sale cristallizza in lamine bianche e brillanti. Ha un sapore metallico, non offre alcuna reazione alcalina, e si discioglie in otto parti d'acqua bollente. Detona tanto colla percussione che col calore. Non è precipitato dai cloruri.

Fulminato di soda e d'argento. Lo si prepara come il precedente. È più solubile e cristallizza in pagliuzze dotate di splendor metallico, d' un color bruno rossastro.

Fulminato d'ammoniaca e d' argento. Si ottiene un composto neutro saturando coll'ammoniaca il fulminato d'argento e lasciando cristallizzare il liquore. Detona fortemente.

Disciogliendo questo sal neutro coll'aiuto del calore, nell'ammoniaca, il raffreddamento del liquore procura un sal basico in cristalli bianchi, brillanti e granulosi che hanno un sapore metallico. Si possono appena toccar questi cristalli, anche sotto il liquido, senza che facciano esplosione, ma finchè il liquore contiene un eccesso d'ammoniaca, la detonazione non si propaga da un granello all'altro. Questa combinazione presenta i maggiori pericoli a chi la maneggia, perchè detona più facilmente, e tre volte più forte che una somigliante dose di fulminate di argento neutro.

Fulminato di barite e d'argento. Cristallizza in grani d' un bianco sporco, si discioglie difficilmente nell'acqua e detona fortemente.

Fulminato di stronziana e d'argento. Rassomiglia al sal precedente.

Fulminato di calce e d' argento. Si presenta in piccoli granelli giallastri, e pesanti che si disciolgono facilmente nell' acqua fredda.

Fulminato di magnesia e d'argento. Si conoscono due composti di questo genere: l'uno si presenta sotto forma d'una polvere rossa, insolubile, che non fa esplosione, l'altro si depone in cristalli capillari bianchi, che detonano fortemente.

Oltre questi sali doppi, si può procurarsi ancora dei fulminati semplici, precipitando il mercurio o l' argento con metalli più ossidabili di essi. Si sono studiati i seguenti:

Fulminato di ferro. Lo si prepara facendo bollire il fulminato d'argento o di mercurio con dell'acqua o della limatura di ferro. Si forma una dissoluzione rossastra che dà coll' evaporazione dei cristalli di fulminato di ferro.

Fulminato di zinco. Lo si forma facendo bollire il fulminato d'argento o di mercurio con del zinco e dell'acqua. Si ottiene una dissoluzione gialla, d'onde si precipita durante la evaporazione una polvere gialla che fa esplosione, ma molto meno fortemente del fulminato di mercurio.

Fulminato di rame. Lo si prepara nel modo stesso dei precedenti. Il rame deve essere divisissimo e un po' in eccesso. Si filtra il liquore e lo si evapora ad un lene calorico. Il sale cristallizza in begli aghi verdi. Talvolta lo si ottiene sotto forma di polvere verde. Riscaldato fa esplosione, ma meno fortemente di quello d'argento e produce una fiamma verde. Si discioglie difficilissimamente nell'acqua. Quando si mescola del solfato di rame con del fulminato doppio di soda e d'argento, si forma un precipitato verde, che è fulminato doppio di soda e di rame. Questo sale non fa esplosione.

3266. Si vede che la storia dei fulminati semplici lascia molto a desiderare. Lo stesso accade dello studio dei prodotti che risultano dall' azione degli acidi su dei fulminati. Ricordiamo qui le osservazioni di Gay-Lussac e Liebig a tale proposito.

Versando poco a poco dell'acido idroclorico su del fulminato d'argento diluito nell'acqua sviluppasi molto acido idrocianico, ma non si vede nel prodotto nè ammoniaca nè acido carbonico. Adoperando proporzioni esatte, e filtrando, il liquore ritiene un acido che contiene del cloro, del carbonio e dell'azoto. Il suo sapore è piccante: arrossa i colori e non opera sui sali d'argento. Saturato da una base, colora in rosso cupo le dissoluzioni dei persali di ferro. Esposto all'aria o riscaldato, dà origine a dell'ammoniaca che si unisce all' ácido non alterato. Combinato alla potassa ed evaporato a secco dà dell'ammoniaca, del carbonato di potassa e del cloruro di potassio.

L' acido idriodico si comporta nel modo medesimo: si sviluppa ancora dall'acido idrocianico e si forma un nuovo acido contenente dell'iodio e che precipita immediatamente i sali di ferro in rosso cupo.

Diretta una corrente d' idrogeno solforato attraverso dell'acqua che tiene in sospensione del fulminato d'argento, si forma del solfuro d' argento, e il liquore ritiene

un nuovo acido contenente del solfo, che in tal caso sostituisce atomo per atomo l'ossigeno dell'acido fulminico. Il suo sapore è dolciastro, arrossa immediatamente i sali di ferro perossidati. Non si altera con la concentrazione anche a caldo. Forma con la potassa un sal neutro, che si può vaporare a secco senz'alterarlo.

L'acido idrofluorico non opera sul fulminato d'argento.

L'acido ossalico decompone il fulminato di rame e quello d'argento. Si forma dell'acido idrocianico e dell'ammoniaca. L'acido solforico produce somiglianti risultamenti.

Questo semplice esposto basta a mostrare che si può sperare collo studio più diligente di questi nuovi acidi una conoscenza del disponimento molecolare dell'acido fulminico, che ora ne manca.

CAPITOLO XI.

IDROGENO QUADRICARBONATO O CARBURO D'IDROGENO.

3267. Noi facciam solo menzione di questo corpo, già descritto (461) e la storia del quale non s'è arricchita di alcun nuovo fatto. Ma siccome è isomerico col metileno e l'idrogeno bicarbonato, e siccome questi tre corpi formano la curiosa serie seguente:

1 at. metileno = $C^4 H^4$ o 4 vol.
1 at. idrog. bicarbonato = $C^8 H^8$ id.
1 at. idrog. quadricarb. = $C^{16} H^{16}$ id.

siccome gode evidentemente inoltre proprietà analoghe a quelle dei due precedenti, mi è sembrato utile rivolgere più particolarmente l'attenzione dei chimici sullo studio delle nuove proprietà che gli si possono supporre.

È verisimigliantissimo che questo corpo produrrà, oltre il cloruro e il solfato acido che Faraday ha già formati, combinazioni eteree sia cogli idracidi, sia cogli ossidi.

Si otterranno facilmente partendo del solfato acido e facendolo reagire sopra sali convenienti. Questo stesso corpo produrrà sali analoghi ai solfovinati ed ai loro derivati. Finalmente, coll'azione dell'acqua o delle basi idratate in eccesso, sarà possibile far nascere per mezzo degli eteri così formati gli idrati di carburo d'idrogeno di cui si tratta.

Se, come son d'avviso, questa serie si avvera, si può sperar che il confronto delle combinazioni analoghe di questi tre carburi d'idrogeno isomerici, getterà una luce

tutta nuova su le quistioni più dilicate della chimica molecolare.

CAPO XII.

BICARBURO D'IDROGENO E SUE COMBINAZIONI.

Mitscherlich, *Annal. di chim. e fis.* t. LVI, p. 318.
Peligot, *Annal. di chim. e fis.* t. LV, p. 59.

3268. Questo corpo fu la prima volta ottenuto da Faraday che l'ha isolato da parecchi altri carburi d'idrogeno provenienti dalla decomposizione degli olii grassi col calore, come si pratica nella fabbricazione dei gas per la illuminazione. La preparazione e le proprietà fisiche e chimiche di questi carburi furono già dati (494) e non farò ripetizioni. Studierò qui soltanto le combinazioni che il bicarburo d'idrogeno può formare con diversi corpi alla maniera dello idrogeno bicarbonato e del metileno.

Il bicarburo d'idrogeno indicato da Mitscherlich sotto nome di benzino non si combina coll'acido solforico concentrato comune. Ma quando lo si mette a contatto con l'acido solforico anidro, forma invece una combinazione colla metà dell'acido. Questo opera sul bicarburo, produce dell'acqua che si unisce all'altra metà dell'acido, che una volta idratato, rimane libero e senza azione sur una più grande quantità di bicarburo aggiunto. In tale reazione si producono, stando a Mitscherlich, tre diversi composti, di due de' quali non conosciamo la natura. L'altro fu studiato da Mitscherlich sotto il nome d'acido benzosolforico.

Ad ottenere questo acido puro, si mette dell'acido solforico fumante in una boccia, ed agitando continuamente il vaso, vi si aggiunge del bicarbonato d'idrogeno sin che l'acido sembra poterne prendere. Durante questa operazione, si lascia di quando in quando raffreddare la boccia che si scalda per effetto della combinazione. Si aggiunge dell'acqua all'acido e si filtra, perchè si separa, coll'aggiunta dell'acqua, una piccola quantità di materia insolubile le cui proprietà non sono ancora conosciute. Si satura l'acido filtrato con del carbonato di barite, il che dà del benzosolfato di barite che filtrasi di nuovo. Siccome si otterrebbe il benzosolfato di barite solo in croste cristalline, si precipita esattissimamente la dissoluzione con del solfato di rame, si separa il solfato di barite che si depone

e si evapora sino al principiare della cristallizzazione. Si ottiene il benzosolfato di rame in bei cristalli.

Si possono produrre e far cristallizzare nello stesso modo i benzosolfati di zinco, di ferro, d'argento, di potassa, di soda, d'ammoniaca, e parecchi altri.

Per isolare l'acido si decompone il sal di rame disciolto nell'acqua coll'idrogeno solforato. Il liquore filtrato ed evaporato sino a consistenza di sciroppo dà dell'acido benzosolforico allo stato cristallino: non resiste ad una temperatura un po' alta.

La composizione di questo acido fu determinata per via dell'analisi del benzosolfato di rame, disseccato a 180.° È rappresentata pei sali anidri dalla formola:

$$C^{24} I^{10} S^{2} O^{5} .$$

Da tale analisi deriva che nella reazione che gli ha dato origine due atomi di idrogeno appartenendo al bicarburo d'idrogeno, si sono combinati con un atomo d'ossigeno proveniente dall'acido solforico per formare dell'acqua separatasi dalla combinazione. Il contatto d'un acido anidro col bicarburo d'idrogeno ha dunque determinato la produzione d'un corpo che par essere della famiglia dell'ossamido: perchè il bicarburo e l'ammoniaca perdono dell'idrogeno in queste reazioni, in pari tempo che l'acido solforico e l'acido ossalico perdono la quantità d'ossigeno necessaria a formar dell'acqua con esso.

Pure bisogna qui stabilire una distinzione importante, perchè nell'ossamido o nel benzamido, le quantità d'acido e di base che reagiscono sono tali che rendendo un atomo d'acqua alla combinazione formata si producono sali neutri. E però questi corpi non possono combinarsi colle basi.

Nel corpo descritto sotto il nome d'acido benzosolforico l'aggiunta dell'acqua, supponendo che possa operare la decomposizione di questa sostanza, darebbe origine ad un sal acido, sicchè riprodurrebbe un atomo di bicarburo per ogni due d'acido solforico. Questa circostanza dà conto dei caratteri acidi di questo corpo e della proprietà di cui gode di combinarsi colle basi. L'analogia di tale composizione indurrebbe a collocare l'asparamido e il succinamido in questa ultima classe d'amidi accanto all'acido benzosolforico.

Benzosolfati. Il benzosolfato di rame è il solo che

siasi studiato in particolare: cristallizza in cristalli voluminosi. Contiene quando è anidro

C^{24}	38, 58
I^{10}	2, 62
I^{2}	16, 93
O^{5}	21, 03
RO	20, 84
	100, 00

Cloruro di bicarburo d' idrogeno.

3269. Quando si versa una piccola quantità di bicarburo d'idrogeno in una boccia di cloro gazoso secco od umido, collocata la boccia all'oscuro, non si produce alcun apparente fenomeno. Ma, esposta la boccia ai raggi solari, si vedono tosto comparire densi vapori bianchi; si produce molto calore; in pochi minuti tutto il cloro sparisce e la reazione trovasi terminata. La boccia è tosto tappezzata di cristalli trasparenti, friabili, di perfetta bianchezza se il cloro non si trova in eccesso. Per mezzo dell'acqua che non li discioglie è facile staccarli. Se il cloro è adoperato in eccesso, questi cristalli si producono ancora, ma sono impregnati d'un'altra materia semisolida, filante, di un color ranciato, che probabilmente è più ricca di cloro di quella da me descritta: si forma inoltre in questa reazione molto acido idroclorico.

Il cloruro cristallizzato, che è il solo studiatosi, è insolubile nell'acqua, solubile soprattutto a caldo, nell' alcool: più solubile nell'etere solforico, che lo riproduce colla evaporazione spontanea in lamine brillanti. È fusibile, ed una volta fuso si solidifica verso i 150.° Entra in ebollizione verso 150,° e distilla senza lasciar residuo, quantunque l'odore che prende in tal circostanza sembri indicare una leggiera alterazione.

La sua composizione, a detta di Peligot, è rappresentata dalla formola

C^{6}	229, 57	25, 16
I^{3}	18, 76	2, 00
Cl^{3}	663, 96	72, 78
	912, 25	100, 00

cioè con una combinazione di cloro e di bicarburo d'idrogeno.

CAPITOLO XIII.

NAFTALINA E SUE COMBINAZIONI. — PARANAFTALINA.

Riuniamo in questo capitolo due prodotti pirogenati, dotati dalla medesima composizione, come esprime il loro nome. Il primo, il più interessante, fu già argomento di numerose esperienze, che tutte però non raggiunsero lo scopo per cui furono instiuite. Il secondo fu meno studiato.

Naftalina.

GARDEN, *Thoms. Ann.*, t. XV, p. 74.
KIDD, *Philosophic. transact*, 1821.
URE, *Philosophic. transact*, 1822.
CHAMBERLAIN, *Ann. of philos*, t. VI, p. 135.
FARADAY, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXXIV, p. 164.
LAURENT, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIX, p. 214, e t. LII, p. 75, e *Osservazioni inedite*.
OPPERMANN, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIX, p. 36.
VOHLER e LIEBIG, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIX, p. 27.
DUMAS, *Ann. di chim. e fis.*, t. L, p. 182.
REICHENBACH, *Ann. di chim. e fis.*, t. XLIX, p. 36.

3270. La naftalina fu già studiata, come carburo d'idrogeno distinto. Ci limiteremo dunque a compir qui la esposizione di questi caratteri, senza tornar su quelli che già furono discorsi.

La naftalina fonde a 79° e bolle a 212. La densità del suo vapore è eguale a 4.528 coll'esperienza. Il calcolo dà 4.488. Ogni volume di vapore ne contiene dieci di carbonio e quattro d'idrogeno.

Siccome la naftalina sostiene una parte analoga a quella del bicarburo d'idrogeno o dell'idrogeno bicarbonato, si devono prendere quattro volumi di questo corpo, per averne l'equivalente chimico. E per tal modo, si ha per sua composizione

40 at. carbonio	1530, 40	o	93, 9
16 at. idrogeno	100, 00		6, 1
1 at. naftalina	1630, 40		100, 0

L'origine della naftalina fu oggetto di alcune esperienze.

Reichenbach, avendo distillato del carbon fossile ad un lene calore, non ha potuto ritirare porzione alcuna di

naftalina dai prodotti ottenuti, e nemmeno il bitume di legno, e quello della distillazione delle materie animali. Ne hanno in quella vece somministrato tutti questi corpi riscaldato a rosso. Crede che l'alcool ne somministri quando lo si decompone a fuoco, e che in generale le materie organiche riscaldate a rosso le diano origine. Non ne ha trovato nel nero di fumo.

Laurent dal canto suo s'è occupato a semplificar la preparazione della naftalina. Si è veduto che il bitume di carbon fossile un po' vecchio ne dà immediatamente con una semplice distillazione. Ad eseguirla si fa bollire questo bitume all'aria sino a che sia privato d'acqua, poi lo si distilla in una storta munita d'una appendice di ottone ed un recipiente di vetro.

Il primo prodotto è un olio giallastro, che annerisce all'aria e che lascia deporre molta naftalina, quando lo si raffredda a 10 o 12° sotto lo zero.

Il secondo più ricco di naftalina, si solidifica da sè.

Il terzo è vischioso, aranciato e straccarico di paranaftalina.

L'ultimo contiene inoltre una materia poco conosciuta del colore del tisigallo, fusibile, e già notata da Colin e Robiquet nella distillazione del succino.

L'olio ottenuto da prima somministra la naftalina. Bisogna ridistillarlo piano piano e raccogliere a parte gli ultimi prodotti, che erano raffreddati somministrandone gran quantità. A purificarlo basta farlo cristallizzare due volte nell'alcool, avendo cura ogni volta di comprimere i cristalli in un lino.

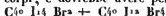
Nota Laurent inoltre che, sendo l'olio contenente della naftalina sottoposto per qualche tempo all'azione del cloro, ne somministra più di prima; il cloro distrugge, o senza dubbio modifica uno degli olii che lo tengono in dissoluzione.

Azione del bromo sulla naftalina.

3271. Versate alcune goccie di bromo sulla naftalina, succede immediatamente una reazione vivissima, produzion di calore, sviluppo d'acido idrobromico e formazione di un prodotto oleaginoso, che a detta di Laurent, contiene certo

		Esp.
40 at. carbonio	49, 6	50, 9
13 at. idrogeno	2, 6	2, 9
3 at. bromo	47, 8	46, 2
	100, 0	100, 0

Quest'olio è evidentemente un misto o forse un composto di due corpi, e dovrebbe avere per formola

$$C^{40}\,I^{14}\,Br^{2} + C^{40}\,I^{12}\,Br^{4}$$

La prima di queste combinazioni non è isolata: la seconda si ottiene facilmente pura e cristallizzata, in diversi modi, ed in particolare distillando l'olio di cui si tratta. Si ottiene dell'acido idrobromico, un olio bromato, del carbone, e verso la fine i cristalli del composto di cui s'è fatto parola.

Questi cristalli si formano meglio ancora quando si mette dal bromo in eccesso, e poco a poco sulla naftalina. Si produce una effervesceuza dovuta allo sviluppo d'acido idrobromico. La materia, liquefatta sulle prime, si solidifica poi. Disciogliendo questo prodotto nell'acqua e sottoponendolo alla cristallizzazione, lo si ottiene in aghi prismatici esagonali. Per tal modo purificato è bianco, inodoro, insolubile nell'acqua, volatile senza decomposizione, fusibile a 59° e forma una massa fibrosa solidificandosi.

È solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Riscaldato sur una foglia di platino, arde con fiamma fuliginosa, ma si spegne ritirandosi la lampada. L'acido nitrico non l'intacca a freddo, ma l'altera colla ebollizione. L'acido solforico opera poco su di lui; pure annerisce bollendo. Riscaldato leggermente con del potassio questo lo decompone poco a poco, forma del bromuro di potassio e probabilmente qualche nuovo carburo d'idrogeno. Coll'aiuto di un rapido calore l'azione del potassio diventa distruttiva, perchè la temperatura s'innalza sino a rosso; v'ha deposito di carbone.

Ad un debole calore, il solfo si discioglie in questo corpo, e ad una più alta temperatura si decompone.

Il composto contiene

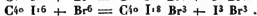
40 at. carbonio	51, 9
12 at. idrogeno	2, 1
4 at. bromo	55, 0
	100, 0

Il cloro a freddo è senz' azione su questo corpo; ma a caldo scaccia i 4 atomi di bromo e i 4 atomi d'idrogeno per formare una combinazione cristallizzata $C^{40}\,I^{8}\,Cl^{8}$, di cui parleremo più sotto.

Par dunque che il bromo possa almeno dar origine a due composti, con la naftalina, e tutt'adue si producono

colle regole indicate della teorica delle sostituzioni. Si ha infatti.

$$C^{40} I^{16} + Br^{8} = C^{40} I^{12} Br^{4} + I^{4} Br^{4}$$

$$C^{40} I^{16} + Br^{6} = C^{40} I^{18} Br^{3} + I^{3} Br^{3} .$$

Vedremo dalla azione del cloro sulla naftalina, che uno studio più diligente di composti bromati condur potrebbe a più complicati risultamenti.

Azione del cloro sulla Naftalina.

3272. *Cloronaftalosio*. Sottomessa la naftalina all' azione del cloro si liquefa, si riscalda e lascia sviluppare del gas idroclorico. Bentosto la materia si solidifica e l'azione si ferma; a ristabilirla, bisogna riscaldare il prodotto, far pescar nel liquido il tubo conduttore del cloro e così a continuare sino a che ogni sviluppo d'acido idroclorico sia cessato.

Si ottiene infatti stando a Laurent un prodotto che si solidifica col raffreddamento in massa cristallina. Lo si purifica facendolo cristallizzare parecchie volte nell'alcool o nell'etere. Lo si ottiene così in lunghi aghi indetermidabili quando la cristallizzazione è rapida. Se è lentissima, affetta la forma di prismi obbliqui a base romboidale.

Il cloronaftalosio è bianco, inodoro, insipido, friabile. Fonde a 126.° Riscaldato più fortemente, distilla senza alterarsi: i suoi vapori si condensano in aghi sottili. Riscaldato sur una striscia di carta, arde con fiamma verde e fuliginosa.

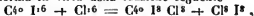
Gli acidi nitrico, idroclorico e solforico non l' intaccano. Si può fonderlo ed anche volatilizzarlo con l'idrato di potassa senza alterarlo.

A rosso cupo la calce lo decompone, forma del cloruro di calcio e un deposito di carbonio. Il potassio lo decompone pure con produzione di luce e deposito di carbonio.

Questo composto contiene

40 at. carbonio	45, 6
8 at. idrogeno	1, 5
8 at. cloro	52, 9
	100, 0

Si forma in virtù della reazione seguente

$$C^{40} I^{16} + Cl^{16} = C^{40} I^{8} Cl^{8} + Cl^{8} I^{8} ,$$

ove si trova una applicazione della teorica delle sostituzioni.

Cloronaftalesio. Quando si tratta della naftalina col cloro, e dopo essersi liquefatta, la materia si solidifica, si ottiene un prodotto che può somministrar il cloronaftalesio colla semplice azione della potassa. Si mette questo prodotto in una storta con una forte dissoluzione di potassa nell'alcool e si riscalda a fuoco lene, agitando sovente l'alcool che passa nel recipiente. Con un po' d'acqua versata sul residuo si prende l'eccesso di potassa e di cloruro di potassio: si depone un olio che bisogna trattar di nuovo con una soluzione alcoolica di potassa nello stesso modo. Lo si precipita finalmente coll'acqua e lo si decanta. In capo ad alcune ore si rappiglia in una massa perlata, bianca, fusibile, volatile, cristallizzabile per sublimazione: è il cloronaftalesio. Quando temesi che sia impuro, lo si fa cristallizzare nell'alcool o nell'etere esponendo le dissoluzioni ad un freddo di alcuni gradi al dissotto di zero.

Quando è puro fonde a 28 o 30°, ma può starsene lungo tempo liquido ad una più bassa temperatura. È inodoro, solubile nell'alcool e nell'etere, insolubile nell'acqua. Gli acidi, il potassio, gli alcali operano su di esso come sul precedente.

Sembra formato di

40 at. carbonio	61, 4
12 at. idrogeno	3, 0
4 at. cloro	35, 6
	100, 0

Deriva dunque dalla reazione seguente

$$C^{40}\ I^{16} + Cl^{8} = C^{40}\ I^{12}\ Cl^{4} + I^{8}\ Cl^{8}$$

che s'accorda colla teorica delle sostituzioni.

Si può ottenere una sostanza simile o isomerica con la precedente, per via dello stesso prodotto, cioè del corpo che si solidifica quando si tratta la naftalina col cloro. Ma invece di sottometterlo all'azione dalla potassa, lo si decompone con una distillazione lenta ed accurata: si sviluppa dell'acido idroclorico, rimane un po' di carbone e si ottiene nel recipiente il nuovo prodotto misto di un olio. Una parte della sostanza sottoposta alla distillazione sendosi volatilizzata senz' alterarsi, bisogna sottomettere il misto ad una nuova distillazione. Comprimendo il prodotto finale tra carte e facendolo cristallizzare per via dell'alcool, si arriva a procurarsi una materia pura, che cristallizza in aghi a base romboidale. Rassomiglia inoltre alla cloronaftalesia, della quale pos-

siede la composizione ma non entra in fusione che a 44°, il che basterebbe per separarli, se si avesse certezza che quest'ultimo prodotto fosse ben puro.

Percloronaftalesio. Se trattasi il composto pirogenato procedente da una corrente di cloro secco alla consueta temperatura, questo gas si combina con lui senza sviluppo d'acido idroclorico, e forma per tal modo una combinazione solida, che si purga da qualche traccia d'olio, lavandola con un po' d'etere freddo. Disciolto nell'etere il residuo di questa lavatura cristallizza poi in piccoli prismi nettissimi e brillantissimi appartenenti al sistema romboidale.

Il percloronaftalesio è incoloro, insolubile nell'acqua, un po' solubile nell'etere. Fonde a 141° e si rappiglia in massa lamellosa col raffreddamento. Si può distillarlo senza fargli provare alterazione. Si comporta coi reattivi come il cloro naftalesio. Contiene

40 at. carbonio	25, 4
12. at. idrogeno	1, 2
20 at. cloro	73, 4
	100, 0

È dunque un composto formato d'un atomo di cloronaftalesio e di 16 atomi di cloro.

3273. *Cloruro di naftalina.* Sotto questo nome indicheremo il prodotto solido che si forma, trattandosi la naftalina col cloro senza scaldarla. Lo si ottiene da prima impuro ed accompagnato da naftalina e da un olio che facilmente si discioglie coll'etere freddo. Il cloruro solido rimane in polvere bianca cristallina, ma disciogliendola nell'etere, la si può convertire in cristalli romboidali lamellosi. Possiede un odor forte.

Questo composto fonde colla temperatura di 160° circa. Non può distillarsi senza alterarlo, ma si volatilizza in un tubo aperto senza decomporsi. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, più solubile nell'etere. L'acido solforico e l'acido nitrico bollenti lo decompongono. La potassa gli toglie dell'acido idroclorico. Il potassio lo distrugge.

Questo composto contiene.

40 at. carbonio	45, 0
16 at. idrogeno	2, 9
8 at. cloro	52, 1
	100, 0

Siccome questo cloruro trattato colla potassa o sottoposto alla distillazione, si converte in $C^{40} I^{12} Cl^{4}$, perdendo $I^{4} Cl^{4}$, è chiaro che si può considerarlo come una combinazione d'acido idroclorico e di naftalesio. Si possono dunque adottar le due formole

$$C^{40} I^{16} Cl^{8} = C^{40} I^{12} Cl^{4} + I^{4} Cl^{4}.$$

L'ultimo s'accorda meglio col complesso dei fenomeni. Ha soprattutto il vantaggio di render conto in semplicissimo modo della composizione del prodotto liquido che si forma sempre quando il cloro comincia a reagire sulla naftalina. Questo prodotto è difficilissimo a spogliarsi del precedente o della naftalina non intaccata. Però disciogliendolo nell'etere, si lascia da un canto la maggior parte del cloruro soildo: mantenendolo poi a 60° per alcune ore, perde in parte la sua naftalina. Finalmente disciogliendolo nell'acqua e lasciandolo depositare, si osserva che il cloruro solido tende a precipitarsi pel primo, il cloruro oleoso pel secondo e la naftalina per l'ultima. Basta ben condurre questo trattamento e convenientemente ripeterlo.

Questo cloruro oleoso per tal modo rettificato contiene

40 at. carbonio	60, 9
16 at. idrogeno	3, 9
4 at. cloro	35, 2
	100, 0

formola che si presenta egualmente bene con $C^{40} I^{14} Cl^{2} + I^{2} Cl^{2}$. Per tal modo trattando questo composto con la potassa si otterrebbe probabilmente la combinazione $C^{40} I^{14} Cl^{2}$.

Osserviamo terminando, che rimane alquanto dubbia l'analisi di questi due ultimi corpi; indicando la formola un po' più d'idrogeno di quello dato dall'analisi. L'opera inedita del signor Laurent a cui togliamo questi fatti, mostrando nella naftalina la facoltà di produrre così numerosi composti, deve indurre a fondatamente esaminar l'azione del cloro sur altri carburi d'idrogeno.

Acido solfonaftalico.

Faraday, *Ann. di chim. e fis.* t. XXXIV, p. 164.

Vohler e Liebig, *Ann. di chim. e fis.* t. XLIX, p. 27.

3274. Questo acido fu scoperto da Faraday. Ad ottenerlo si mettono parti eguali di naftalina e d'acido solforico in un matraccio: si riscalda lenemente sino a che la massa diventi liquida e si agita per mezz'ora. Dopo

il raffreddamento si tratta la massa coll'acqua che si impadronisce dell'acido solfonaftalico. Si filtra la dissoluzione e la si neautralizza col carbonato di barite. Si ottien pure un sal di barite solubilissimo ed un precipitato di solfato di barite accompagnato da un altro sale di barite poco solubile. Filtrando il liquore e lavando il residuo con acqua bollente si giunge a disciogliere quest'ultimo sale.

Ad ottener l' acido che entra nella composizione del sal di barite solubile a freddo, si unisce la dissoluzione colla quantità d'acido solforico strettamente necessaria a precipitar la barite: si fa poi evaporare il liquore filtrato nel vuoto al dissopra di un vaso contenente dell'acido solforico.

L'acido solfonaftalico forma una massa incolora, cristallina, fragile e dura, inodora, d'un sapor acido amaro, e che sente del metallico. Entra in fusione al disotto dei 100° e cristallizza col raffreddamento. Più fortemente riscaldato in un vaso distillatorio si colora in rosso, dà dell'acqua e dell'acido solforico. Se si innalza di più la temperatura, l'acido comincia a diventar bruno e dà un po' di naftalina non alterata: colorasi poi in nero, sviluppasi un po' d' acido solforoso e di naftalina; ma il residuo carbonoso, comechè riscaldato sino a rosso nascente, contiene ancora dell' acido solfonaftalico che si può estrarre col mezzo dell' acqua.

Riscaldato al contatto dell' aria, l'acido cristallizzato prende fuoco ed arde con una fiamma fuliginosa. È deliquescentissimo, e si discioglie in tutte le proporzioni nell' acqua. Si discioglie pure nell' alcool, nell' olio di trementina e in quello d' olive.

3275. *Sulfonaftalati.* Sono solubilissimi nell' acqua e e si disciolgono per la maggior parte nell'alcool. Hanno un sapore amaro quasi metallico, prendono facilmente fuoco ed ardono con fiamma. Riscaldati perdono la loro acqua di cristallizzazione, poi della naftalina e finalmente del gas solforoso e del gas carbonico; rimane nella storta una massa composta di carbone e d'un solfato o d'un solfuro a norma della natura della base e della temperatura alla quale il sale fu decomposto.

Si possono preparar questi sali servendosi dell'acido non purificato: basta perciò saturar l'acido colla base, evaporare a siccità e trattare il residuo coll' alcool che discioglie il solfonaftalato e lascia il solfato.

Solfonaftalato di potassa. Cristallizza in aghi sottili,

perlati e viscidi al tatto. Non s'altera all'aria, è poco solubile nell'acqua, e non prova modificazione con una ebollizione sostenuta dalla sua dissoluzione. Nella evaporazione sfiora sugli orli del vaso.

Solfonaftalato di potassa. Rassomiglia al precedente, ma il suo sapor metallico è più distinto di quello degli altri solfonaftalati, o di quello dell'acido.

Solfonaftalato d' ammoniaca. Cristallizza in aghi sottili, inalterabili all'aria; durante l'evaporazione, diventa acido: quando si scalda entra in fusione, si carbonizza, s' infiamma ed arde lasciando un carbone contenente del bisolfato d'ammoniaca.

Solfonaftalato di barite. Ve ne sono di due sorta, come ho già detto. Il più solubile cristallizza per evaporazione spontanea in aghi dilicatissimi, e col raffreddamento d' una dissoluzione calda si rappiglia in una massa granulosa e molle. È inalterabile all'aria, ma quando si riscalda, prende fuoco ed arde con fiamma chiara, fuliginosa. Alla distillazione non dà acqua, e sopporta una temperatura di 260° senz' alterarsi. Riscaldato di più, sublimasi primamente un po' di naftalina, poi una massa bituminosa accompagnata d'acido carbonico e d'acido solforoso; rimane nella storta del solfato di barite, del solfuro di bario e del carbone. Si discioglie facilmente nell' aria e nell'alcool, ma è insolubile nell'etere. Il cloro alla ordinaria temperatura, è impotente su lui; così dicasi dell'acqua regia di media forza.

Faraday, Vohler e Liebig hanno analizzato questo sale ed ottenuto i risultati seguenti:

	Faraday	V. e L.
Barite	27, 57	26, 58
Acido solforico	30, 17	27, 84
Carbonio	41, 90	43, 40
Idrogeno	2, 87	2, 86
	102, 51	100, 68

È probabilissimo che l' acido solfonaftalico sia analogo all'acido benzosolforico, ed abbia per formola C^{40} I^{14}, I^{2} O^{5}. Nel qual caso il sale di barite di cui si tratta conterrebbe

1 at. barite	27, 5
40 at. carbonio	44, 0
14 at. idrogeno	2, 5
S^{2} O^{5}	26, 0
	100, 0

Questo argomento esige nuove indagini, alle quali intende Mitscherlich.

Il solfonaftalato di barite, poco solubile nell' acqua, s' ottiene molto più di leggieri del precedente, sotto forma di cristalli regolari, e basta evaporare il liquido ottenuto lisciviando ad acqua bollente il solfato di barite che si precipita durante la preparazione dell'acido solfonaftalico: ma questo processo ne somministra poco. Possiamo procurarcene una quantità un po' più grande, disciogliendo, la naftalina in due volte il suo volume d'acido solforico, esponendo il misto alla più alta temperatura che possa sopportare senza annerire, e trattando tale dissoluzione coll' acqua e col carbonato di barite. Questo sale presentasi sotto forma di piccoli cristalli incolori prismatici che non hanno quasi sapore. Differisce dal precedente, non solo per la sua minore solubilità, ma ancora in ciò che non arde con fiamma quando lo si pone al contatto dell'aria, prende fuoco ed arde com'esca. È più solubile a caldo che a freddo, e l'alcool non ne discioglie egualmente che una piccola quantità. Dà al fuoco gli stessi prodotti del precedente.

Solfonaftalato di stronziana. È cristallizzabile e inalterabile all'aria e arde con fiamma non rossa.

Solfonaftalato di calce. Questo sale cristallizza difficilmente.

Solfonaftalato di magnesia. Si depone ad opportunità di circostanze sotto forma di cristalli regolari.

Del resto l' acido solfonaftalico forma sali cristallizzabili coi protossidi di manganese, di zinco, di piombo, di niccolo e di rame. Discioglie il protossido di mercurio, e questa dissoluzione si disecca in una massa salina bianca, che è decomposta, quando si tratta coll'acqua o coll' alcool e lascia deporre un sottosale giallo. Discioglie egualmente il deutossido di mercurio e forma con esso un sale deliquescente. Discioglie l'ossido d'argento: la dissoluzione saturata è bruna e quasi neutra: abbondonata alla evaporazione spontanea, dà un sale cristallizzato, incoloro e brillante che non si altera all'aria. Se si fa bollire la dissoluzione acquea di questo sale, prende un color cupo e lascia deporre una massa nera insolubile, mentre il liquore filtrato dà coll' evaporazione un sal giallo non ancora esaminato.

Paranaftalina.

Dumas e Laurent, *Ann. di chim. e fis.* t. L. p. 187.

3275. La paranaftalina è un prodotto che accompagna la naftalina nel bitume di carbone di terra. Lo si prepara come la naftalina distillando questo bitume: tale distillazione può dividersi in quattro epoche ben differenti.

Il primo prodotto è una sostanza oleaginosa che somministra molta naftalina pura.

Il secondo prodotto è ancora oleoso, ma somministra ad un tempo della naftalina e dalla paranaftalina, che si può separar l'una dall' altra coll' alcool.

Il terzo prodotto è vischioso: non contiene per così dire che della naftalina, ma accompagnata da una sostanza vischiosa che ne rende la purificazione difficilissima.

Finalmente, l'ultimo prodotto non si distingue dal precedente se non in ciò che è accompagnato da una sostanza gialla rossastra che si mostra alla fine di tutte le distillazioni di questa specie.

Per estrarre la paranaftalina dal secondo di questi prodotti, basta raffreddarlo a 10° al dissotto di zero. La paranaftalina si depone in grani cristallini, la si getta sur un lino per comprimerla e la si tratta poi coll'alcool che discioglie il resto della materia oleosa, come la naftalina, e lascia al contrario quasi tutta intera la paranaftalina.

Si sottopone la paranaftalina a due o tre distillazioni e la si ottiene purissima. Il terzo ed il quarto prodotto sono trattati differentemente. Si disciolgono nella menoma quantità d' essenza di trementina, e si sottomette una tale dissoluzione ad un freddo di 10° al dissotto di zero. La paranaftalina cristallizza e può facilmente separarsi per mezzo d' un pannolino. Espressa e lavata coll'alcool deve essere purificata con convenienti distillazioni.

Per tal modo purificata, la paranaftalina non entra in fusione che a 180° mentre la naftalina fonde a 79°. Non bolle che ad una temperatura maggiore dei 300°, mentre la naftalina bolle a 212°. La densità del suo vapore è di 6,732.

La paranaftalina è insolubile nell'acqua. Si discioglie appena nell'alcool anche bollente, il che la distingue dalla naftalina, che si discioglie in abbondanza nell'alcool caldo. L' etere si comporta come l'alcool. Il miglior dissolvente di questa sostanza è l' essenza di trementina.

L'acido solforico discioglie la paranaftalina prendendo un color verde sporco.

L'acido nitrico l'attacca sviluppando abbondanti vapori nitrosi e lascia un residuo che si sublima almeno in parte, in aghi contornati senza forma regolare.

La composizione della paranaftalina è notevole, ed è la stessa di quella della naftalina: ma prendendo la densità del suo vapore si trova che tre volumi di naftalina non ne presentano che due di paranaftalina.

Questa condensazione s'accorda colla differenza di volatilità che esiste tra le due sostanze. La paranaftalina meno fusibile e meno volatile della naftalina è più condensata di essa, e in altri termini possiede un odore più denso. Questa relazione tra la volatilità e la condensazione degli atomi sembra essere abbastanza generale.

Idrialina.

Payssé, *Ann. di chim.* t. XCI, p. 201.

Dumas, *Ann. di chim. e fis.* t. L, p. 193.

3276. Sono costretto a collocar qui, per mancanza di dati sufficienti, una materia notata da Payssé e che ne è parsa analoga alla naftalina.

Questa materia si trae da un minerale della miniera di mercurio d'Idria, che possiede l'apparenza del carbon fossile, ma il suo color brunastro e i prodotti che dà alla distillazione il distinguono facilmente. Per estrarne l'idrialina la si rompe, la si mette in una storta tubulata, il cui collo posto quasi verticalmente, passa in un provino lungo e stretto, e si dirige una corrente d'acido carbonico nella storta. Questa sendo a poco a poco riscaldata, il minerale entra in fusione, bolle e somministra abbondanti vapori mercuriali e bentosto dell'idralina in copia che presentasi sotto forma di pagliuzze leggerissime. Continuando la operazione sino a fondere la storta, questo prodotto continua a svilupparsi sino alla fine senza che vi apparisca la menoma traccia d'acqua, di bitume o d'olio.

A sbarazzare l'idrialino di mercurio che trovasi disseminato nei fiocchi che presenta, lo si discoglie nell'essenza di trementina ben pura e bollente. Col raffreddamento la idrialina si depone sì presto che il liquore rappigliasi in massa quasi istantaneamente. Può essere isolata per mezzo del filtro e poi colla pressione tra ripiegature di carta asciugarina.

L'idrialina è, come si vede, volatile, ma non senza al-

terazione, perchè quando si vuol distillarla, se ne perdono almeno i nove decimi anche operando nel vuoto. L'idrialina è insolubile nell'acqua ed appena solubile nell'alcool e nell'etere bollente.

Il solo suo dissolvente ch'io conosca è l'essenza di trementina bollente.

L'acido solforico opera su questa materia in modo notevolissimo, e può servire a svilupparne le più leggieri tracce. Difatto riscaldato coll'idrialino questo acido lo discioglie, e acquista una bella tinta azzurra analoga a quella del solfato d'indaco.

La composizione dell'idrialina è rappresentata da 3 at. di carbonio ed un atomo d'idrogeno, ammettendo che, fatta la sua analisi, è bene il notarlo, sur una troppo piccola quantità di materia possa venir considerata siccome esatta. Questa materia è tutta formata nel minerale di mercurio: la facilità colla quale sviluppasi pura e la proprietà che possedono l'essenza di trementina e l'alcool di caricarsi a caldo d'una certa quantità di tale prodotto, quando si mettono in contatto col minerale polverizzato, stabiliscono a sufficienza un tal fatto.

L'istoria di questo carburo d'idrogeno lascia ancor molto a desiderare, il che deriva dalla rarità del minerale che lo somministra e dalla piccola quantità di materia di cui potei disporre. Sembra pure che la miniera d'Idria non somministri più questo minerale che probabilmente formava alcune vene accidentali.

CAPITOLO XIV.

PRODOTTI DELLA DISTILLAZIONE DI DIVERSE MATERIE VEGETABILI O ANIMALI.

Paraffina, *Eupione*, *Picamaro*, *Pittacallo*.

Riunisco qui, siccome aventi una origine comune e qualche rapporto coi corpi discorsi, diverse sostanze interessantissime, scoperte dal sig. Reichenbach, nei prodotti della distillazione del legno o in quelli che derivano dalla distillazione delle materie animali.

Non già che questi diversi corpi debbano per loro natura, che ancora non si conosce, essere collocati l'uno vicino all'altro. Li riunisco qui provvisoriamente e per ciò solo che si trovano nelle stesse materie prime.

Paraffina.

Reichenbach, *Ann. di chim. e fis.* t. XXX, p. 69.
Gay-Lussac, *Ann. di chim. e fis.* t. L, p. 78.
Laurent, *Ann. di chim. e fis.* t. LIV, p. 392.
Magnus, *Ann. di chim e fis.* t. LV, p. 217.

3277. La distillazione delle materia legnose dà origine ad olii o bitumi, che contengono due carburi d'idrogeno particolari, la paraffina e l'eupione. Uno d'essi, la paraffina, sembra formarsi in molt'altre circostanze.

Devesi la cognizione di questi due prodotti al sig. Reichenbach, che li ha notati nei prodotti della distillazione di molti corpi organici.

La paraffina è una sostanza cristallina, d'un bianco puro, insipida e inodora: al tatto rassomiglia alla cetina; è duttile, non però facilmente riunibile, e riceve colla raschiatura uno splendor grasso. Non è volatile alla consueta temperatura: fonde a 43 o 44° cent. in un liquido incoloro, trasparente, oleoso: entra in ebollizione ad una temperatura più alta e distilla poi interamente senza alterarsi sotto forma di vapori bianchi. Esposta alla luce d'una candela fonde senza ardere, riscaldata in un cucchiaio di platino sino ad incipiente evaporazione, può infiammarsi ed arde con fiamma bianca, pura, senza deposito nè residuo. Un lucignolo che ne sia imbevuto arde senza odore come una candela: ad una temperatura ordinaria non macchia come il grasso. La sua densità è eguale a 0,870.

Sotto il rapporto chimico la paraffina par distinguersi con una notevole indifferenza: di là il nome di paraffina (*parum affinis*) assegnato da Reichenbach a tale materia. I corpi seguenti sono impotenti su lei cioè: il cloro disciolto nell'acqua o gasoso: gli acidi solforico, idroclorico, nitrico, acetico, ossalico e tartarico: le dissoluzioni di potassa, d'ammoniaca, di calce, di barite, di stronziana: i carbonati alcalini, l'idrato di calce in polvere, il potassio anche in fusione: l'ossido di piombo rosso e il perossido di manganese. Il solfo, il fosforo e il selenio non si mescolano nella fusione colla paraffina, e non par disciogliersene che una piccola quantità. Non si combina nella fusione con la canfora, la naftalina, il bengioino, nè con la pece nera compatta, ma si bene colla stearina, la cetina, la cera d'api e la colofania. Il grasso di porco e il sego fuso si mescolan con essa, ma se ne separano raffreddandosi. L'olio d'olive mal discioglie la

paraffina a freddo, ma facilmente a caldo: anche l'olio d'amandole, ma più lentamente.

L'olio di trementina, quello di bitume, la nafta la disciolgono al contrario facilmente a freddo. Cento parti d'etere ne disciolgono 140 di paraffina a 25° cent.; ad una temperatura un po' più bassa la soluzione si fissa in una massa bianca cristallina. L'alcool assoluto ne discioglie poco a freddo: questa dissoluzione lascia precipitare la paraffina, quando la si diluisce d'acqua. L'alcool bollente non ne prende che 3, 45 per o/o del suo peso, e la soluzione si fissa raffreddandosi; le carte reattive non sono alterate dalla soluzione alcoolica.

La composizione della paraffina è notevolissima: a detta di Gay-Lussac è la stessa di quella dell' idrogeno bicarbonato comune, cioè è formata d' un atomo di carbonio ed uno d' idrogeno. La densità del suo vapore non essendo stata presa, e non formando inoltre questa materia alcuna combinazione, non si può farsi un concetto del suo vero peso atomistico. Bisogna dunque contentarsi del risultato dell'analisi che indica tra suoi elementi lo stesso rapporto che nell'idrogeno carbonato.

La paraffina e l'eupione di cui tratteremo altrove sembrano essere contenuti nel bitume delle sostanze animali e vegetabili, come altresì in quello di carbon fossile. Però dal bitume vegetabile, soprattutto da quello del faggio si ottiene maggior quantità di paraffina e più facilmente: dal bitume animale o dall' olio di Dippel si ottiene maggior quantità di eupione.

3278. Se distillasi sino a secco il bitume proveniente dalla carbonizzazione del legno di faggio, si ottengono nel recipiente tre liquidi: un liquido oleoso leggiero, un liquido acquoso acido, ed al fondo un liquido oleoso pesante. Si sottopone quest' ultimo alla distillazione, e quando il prodotto comincia a diventare più denso, e contiene pagliuzze, si cambia il recipiente. Si accresce il calore sino a che il residuo diventi nero o denso, e si trova nel recipiente un liquido oleoso nel quale notansi numerose pagliuzze di paraffina. Se ne separa la paraffina in due maniere diverse.

La prima consiste a mescolare ed agitare il liquido distillato con sei od otto volte il suo peso di spirito di vino a 36° B. Dopo un po' di riposo si depone dal misto torbido una massa vischiosa, che lavasi parecchie volte con dello spirito di vino, sin a che si trasformi in piccole foglie incolori. Si disciolgono finalmente questi ul-

timi a caldo nell' alcool assoluto e si lascia raffreddare la dissoluzione. La paraffina si separa in aghi bianchi sottili ed in piccole foglie. A purificarla interamente si ripetono queste cristallizzazioni. Questo processo non è economico perchè bisogna adoperare molto spirito di vino, ed una parte considerevole di paraffina vi rimane in dissoluzione.

Il mezzo seguente è il più opportuno. Si distilla parecchie volte l'olio di bitume pesante, lo si mescola con dell' acido solforico concentrato o dell'acido solforico fumante a piccole porzioni (1/20 del suo peso), fino a che il misto sia divenuto interamente liquido e nero. Si produce del calore ed uno sviluppo d' acido solforoso. L' operazione esige in acido press' a poco 1/4 od 1/2 del peso del liquido oleoso. Se il calore non si innalza da sè stesso e sino ai 100° c., bisogna farvelo salire artificiosamente. Si abbandona allora alla quiete il misto, per dodici ore o più, in una stufa in cui la temperatura non sia minore di 50°, acciò la paraffina non possa fissarsi.

Si decanta questo liquido, che è una combinazione di paraffina, con un olio particolare. Lasciando raffreddare il tutto si può levar lo strato fissatosi, come un disco. Lo si rompe, si lava con dell' acqua, e lo si comprime tra carta assorbente: per siffatto modo, l'olio è assorbito dalla carta, e la paraffina rimane in piccoli fogli che si purificano, facendoli disciogliere nell'alcool assoluto caldo.

Si ottiene una massa incolora e trasparente come vetro puro secco, poco flessibile, che non lascia alcuna traccia di grasso su carta assorbente.

Se la combinazione della paraffina e dell' olio non si separa dal misto coll'acido solforico, si sottomette questo alla distillazione. L' acqua, l'acido solforico ed un olio si evaporano. Appena quest' ultimo che contiene la paraffina s' inspessisce, lo si raccoglie a parte e lo si tratta di nuovo con l' acido solforico, l'alcool, ecc. Se questa combinazione non è interamente incolora, la si lascia fissare e la si tratta con dell'acido solforico concentrato; poi, per chiarificarla, si abbandona ad un lungo riposo ad una calda temperatura.

Peccato che questo processo sia sì lungo e sì complicato! La paraffina meriterebbe un profondissimo studio, ma bisognerebbe poterne sagrificar molta per questo esame.

La paraffina potrebb' essere adoperata come materia

atta a sostituir la cera nella fabbricazione delle candele, ove se ne avesse in gran quantità.

La paraffina sembra pure incontrarsi in una sostanza conosciuta sotto il nome di cera fossile di Moldavia e già esaminata da Magnus.

Laurent ha ottenuto questa materia nella distillazione dei schisti bituminosi. Questi schisti danno un olio bruno, fluido, d'un odor disaggradevole che, sendo rettificato ed esposto al freddo, lascia deporre scaglie bianche e brillanti: si raccolgono questi cristalli e si esprimono tra due fogli di carta asciugarina. Colla pressione si saldano e danno una massa bianca trasparente, molle come cera; si purifica questa materia per mezzo dell'alcool e dell'etere, e si finisce coll' ottenere della paraffina purissima.

Eupione.

Reichenbach, *Ann. di chim. e fis.* t. L, p 69.

3279. Questo nuovo liquido esiste in parecchi prodotti che danno della paraffina, ma non si può estrarlo da tutti con eguale vantaggio.

L'eupione è liquido anche a 20° c., incoloro, chiaro come l'acqua, insipido, inodoro, inalterabile all'aria, non conduttore d'elettrico, impotente sulla carta di tornasole o di curcuma. Bolle a 169° c. e si volatilizza, se è purissimo, senza residuo o colorazione.

Non si infiamma a freddo, ma si quando si riscalda in un cucchiaio di platino; arde facilmente per mezzo di un lucignolo con fiamma viva non fuliginosa.

L'eupione è interamente insolubile nell'acqua fredda o calda. Cento parti d'alcool assoluto a 18° c. ne disciolgono 33; ma ad una temperatura più bassa l'eupione si deposita in grandissima parte. A caldo questi due liquidi si uniscono in tutte le proporzioni: aggiugnendovi dell'alcool contenente un po' d'acqua, l'eupione si separa da questa dissoluzione in goccie untuose. L'etere acetico discioglie circa un terzo del suo peso d'eupione: il solfuro di carbonio, l'essenza di trementina, la nafta, l'olio d'amandole e d'olive si uniscono facilmente con questo liquido anche a freddo.

L'eupione discioglie a freddo il cloro e ancor meglio il bromio, ma col calorico questi corpi si separano senza avergli fatto provare alterazione. L'iodio vi si discioglie anche a freddo col suo color violetto, molto più a caldo, e cristallizza in parte col raffreddamento. Il fosforo, il selenio e il solfo non sono disciolti a freddo, ma bensì a

caldo; col raffreddamento si precipitano, l'ultima in parte e le due prime quasi per intero.

La naftalina, la canfora, la stearina, la cetina, la colesterina, la paraffina e il balsamo di copai vi si disciolgono a freddo e molto meglio a caldo. Il sego vi si discioglie a 25° c., ma a 20 la dissoluzione divien granulosa, verisimilmente perchè la stearina si separa e l'oleina rimane in dissoluzione nell' eupione. La cera d'api è interamente disciolta a caldo, ma col raffreddamento si depone in grandissima parte. La colofana non si discioglie che parzialmente a freddo, ma interamente colla ebollizione. Il bengioino, la gomma animale, la copale, la gomma lacca, non si disciolgono che in parte, anche colla ebollizione; e col raffreddamento queste diverse sostanze si precipitano di nuovo in totalità od in parte. Il *caoutchouc* vi si gonfia in modo straordinario, e pertanto non vi si discioglie al dissopra dei 100°, ma benissimo e compiutamente vicino al punto d'ebollizione dell' eupione. La soluzione non si disecca all'aria ma esposta sur una lastra di vetro al caldo d'una stufa diventa ben presto viscida, dà dei fili e finisce col seccare. Il *caoutchouc* rimane allora quasi una vernice fragile, che si può ridurre in piccole scoglie come gomma diseccata o come resina.

I corpi seguenti sono impotenti sull' eupione: l' acido nitrico concentrato, l'acido solforico concentrato, l' acido idroclorico, gli acidi acetico, ossalico, tartarico, succinico e citrico; il potassio, l' idrato di potassa, l' idrato di calce; la dissoluzione di potassa, di calce, di barite e di stronziana: l'ammoniaca liquida, gli alcali carbonati, l'ossido rosso di piombo, l'ossido rosso di mercurio, il perossido di manganese, l' ossido di rame, il bicromato di potassa.

Non si conosce una buona analisi dell' eupione. Una se ne è fatta nel mio laborotorio; ma l' eupione adoperato non era forse puro.

Si ottiene l' eupione distillando in una storta del ferro, del bitume animale greggio e proveniente dalle carni, dalle ossa, dalla sostanza delle corna e delle ugne dei ruminauti; sopra otto litri non se ne ritirano che cinque. Questo prodotto, sendo sottoposto ad una nuova distillazione, non se ne ritirano che tre litri, agitati accuratamente parte per parte con un mezzo chilogrammo d' acido solforico. Si ottiene pure una dissoluzione rossa ed un liquido sottile trasparente, d'un giallo chiaro che si separa. Lo si mescola in una storta con peso eguale d'a-

cido solforico e lo si lava con un liscivio di potassa e dopo qualche tempo di digestione, si separa l'olio e si mescola ancora una volta con la metà del suo peso d'acido solforico. Lo si distilla di nuovo e si lava con un liscivio caldo di potassa e lo si decanta.

Lo si distilla allora lentissimamente con dell'acqua pura sino a che i 3/4 siano passati nel recipiente: vi rimane ancora nella paraffina mista con dell'eupione. Si colloca il prodotto distillato nel vuoto secco per ventiquatt'ore, lo si porta poi alla ebollizione con alcuni grani di potassio che ne separa fiocchi d'un bruno rosso. Quando dopo un trattamento ripetuto non si turba più e che il potassio resta metallico, lo si decanta.

Questo prodotto è eupione: non ben puro che quando arde senza sego, e la sua densità non eccede 0,740.

Si separa l'eupione dalla paraffina, o colla distillazione o con una forte aggiunta d'acqua, perche è un po' più volatile della paraffina, o collo spirito di vino nel quale la paraffina è insolubile, o con un grande freddo, che fa cristallizzare questa sostanza La distillazione coll'acqua, quando se ne raccolgono solo le prime porzioni, dà dell'eupione interamente puro di paraffina.

Coi descritti processi, e recandovi alcune modificazioni, si estrae l'eupione dal bitume vegetale e la paraffina dall'animale.

Creosoto.

Reichenbach, *Ann. di chim. e fis.* t. LIII, p. 325.
Ettling, *Ann. di chim. e fis.* t. LIII; p. 333.
Buhcner, *Gior. di farmacia*, t. XX, p. 400.

3280. Questa sostanza scoperta da Reichenbach, si presenta sotto forma di un liquido oleoso, incoloro, trasparente, dotato di molta rifrangibilità. Il suo odore è penetrante, spiacevole, analogo a quello della carne affumicata. Il suo sapore è bruciante e causticissimo; il suo peso specifico e di 1,037, alla temperatura di 20° c., e bolle a 203° c. e non si congela ad un freddo di 27° al dissotto di zero. Arde con fiamma fortemente fuliginosa.

Non è conduttrice d'elettrico.

Forma con l'acqua, alla ordinaria temperatura due diverse combinazioni; l'una è una soluzione di 1,25 parti di creosoto in 100 parti d'acqua; l'altra al contrario è una soluzione di 10 parti d'acqua in 100 di creosoto.

La soluzione acquea di questa sostanza è neutra. Nè

gli acidi, nè gli alcali, coi quali forma però numerosi e interessanti composti non sono neutralizzati dalla loro unione con essa.

Il creosoto concentrato discioglie il deutossido di rame, colorandosi in bruno cioccolatto; riduce il deutossido di mercurio al calore dell'ebollizione, e si trasforma in una resina che più non contiene creosoto.

L'acido nitrico l' intacca vivamente sviluppando rossi vapori.

È colorato dal cloro, dal bromio, dall' iodio, dal fosforo, dallo solfo. Assorbendo il cloro prende primamente un color giallo pallido, poi una tinta gialla rossastra carica e v' ha finalmente produzione della resina di cui abbiamo parlato.

Il potassio gittato nel creosoto, sparisce con sviluppo di gas e formazione di potassa, che rimane combinata col creosoto inspessito. Una parte di questa sostanza se ne separa senza alterarsi colla distillazione.

L'acido solforico concentrato, ed in piccola proporzione, colora il creosoto in rosso: ma una più grande lo annerisce e lo inspessisce. L' acido solforico è decomposto e v'ha liberazione di solfo.

Di tutti gli acidi organici, l' acido acetico discioglie meglio il creosoto. Questi due corpi si uniscono in tutte le proporzioni: l' acido acetico par essere il dissolvente speciale del creosoto.

Questa sostanza forma a freddo due combinazioni con la potassa; l'una anidra, liquida, di consistenza oleosa, l'altra, idratata, cristallizza in pagliuzze bianche e perlate. Tutti gli acidi ed anche il carbonio separano il creosoto intatto da queste combinazioni. Nello stesso modo si comporta colla soda.

Ha molta affinità per la calce e la barite idratata, e dà con questi corpi dei composti d' un bianco sporco solubile nell' acqua e che allo stato secco, sono sotto forma d'una polvere rosea pallida. L'ammoniaca discioglie immediatamente il creosoto a freddo. Questo alcali ordinariamente l'accompagna e non se ne separa che a stento.

Il creosoto discioglie un gran numero di sali; gli uni a freddo, gli altri a caldo. Alcuni sono ridotti, ma la maggior parte si separa in cristalli col raffreddamento: tali sono gli acetati di potassa, di soda, d'ammoniaca, di piombo, di zinco e i cloruri di calcio e di stagno. Riduce l'acetato e il nitrato d'argento.

L'alcool, l'etere, il solfuro di carbonio, l'eupione, l'olio di petrolio e l'etere acetico si mescolano con esso in tutte le proporzioni.

La paraffina, quantunque abbia la stessa origine, ha pochissima tendenza ad unirsi col creosoto: non vi si unisce se non sino a tanto che quest'ultimo contenga dell'eupione, e la quantità che se ne discioglie è in ragion diretta della proporzione dell'eupione.

Di tutte le sostanze organiche, son le resine e le materie coloranti che si disciolgono meglio nel creosoto: anche a freddo le discioglie interamente. Forma a freddo una dissoluzione rossa, giallastra colla cocciniglia, rossa fosca col sangue di drago, rossa col santal rosso, giallopallida col santal cedrino: porpora canina colla metosella, gialla con la robbia, giallo d'oro col zafferano. Posta a contatto coll'indaco discioglie a caldo la sua materia colorante che se ne precipita coll'aggiunta dell'alcool e dell'acqua. Il creosoto discioglie appena il *caoutchouc* coll'aiuto della ebollizione, ben diverso in ciò dall'eupione che intacca con tanta facilità questo ultimo corpo.

3281. Le proprietà del creosoto che rimangono ad esporsi sono senza contraddizione le più interessanti. Posto in contatto col bianco d'uovo, questo tostamente si coagula. Se in una soluzione acquea e diluita di quest'ultimo corpo, si versa nna sola goccia di creosoto è tosto inviluppata da pellicole bianche di albumina coagulata.

Quando si pone della carne fresca in una soluzione di creosoto, la si ritira in capo a mezz'ora o ad un'ora, e si può esporla a calor solare, senza che entri in putrefazione: si indurisce nello spazio di otto giorni, prende un odor aggradevole di buona carne affumicata e il suo colore passa al rosso bruno. Si possono conservare dei pesci nello stesso modo. Ora siccome l'acido pirolegnoso e l'acqua di bitume producono lo stesso effetto, non v'ha più dubbio che il creosoto non sia il principal antiputrido di questi liquidi, al pari del fumo.

Il creosoto coagula l'albumina del sangue: la qual coagulazione tostamente succede, quando due liquidi sono concentrati: non succede che a poco a poco se l'uno o l'altro è diluito nell'acqua. La fibrina ben isolata da altri principii non è intaccata dal creosoto.

L'azione di questa sostanza sulla economia animale è nocevolissima. Posta sulla lingua, produce un violento dolore. Versato del creosato concentrato sulla pelle distrugge l'epidermide. Immersi degli insetti e dei pesci in

una soluzione di creosoto non tardano a perirvi. Anche le piante muoiono quando le si innaffiano con questa soluzione. Quest'azione velenosa è probabilmente dovuta alla stessa proprietà che rende il creosoto capace di preservar la carne dalla putrefazione: coagula l'albumina dei liquidi o dei tessuti viventi.

Può sostituir vantaggiosamente il bitume, l'acido pirolignoso, l'olio animale di Dippel, l'acqua empireumatica nel loro uso medico. Fu indicato in Allemagna l'uso del creosoto contro la carie dei denti, contro le emorragie, contro certe ulceri ed anco contro il cancro del seno. Le esperienze instituite in Francia non hanno avuto il desiderabile buon esito: alcuni accidenti di avvelenamento in siffatti trattamenti devono in ogni caso rendere assai circospetto l'uso di questo nuovo farmaco.

3282. Due processi furono indicati: l'uno per ritirar il creosato dall'acido pirolegnoso, l'altro per estrar dal bitume: non descriveremo che quest'ultimo, somministrando il bitume una maggior quantità di tale sostanza, ed essendone più facile l'estrazione. Questi due processi non differiscono inoltre fra loro se non nei primi tempi dell'operazione.

Si distilla in storte di ghisa il bitume proveniente dalla distillazione del legno, sino a che il residuo abbia la consistenza della pece nera. È meglio ristar dalla operazione piuttosto presto che tardi, perchè altrimenti il residuo, carbonizzandosi di nuovo introdurrebbe nel liquido distillato prodotti empireumatici della stessa natura di quelli dei quali volevamo sbarazzarci. Il liquido raccolto nei recipienti contiene dell'olio e dell'acqua acida ed empireumatica: quest'ultima si trascura.

L'olio decantato è distillato di nuovo in storte di vetro; si ha egualmente cura di non spingere la distillazione sino a siccità, e porre in disparte l'acqua acida che si presenta ancora nei recipienti.

In queste distillazioni, l'olio che distilla ad una debole temperatura è leggiera: la sua densità aumenta col calore. Si fa attenzione al tempo in cui l'olio giunge da sè stesso in fondo dell'acqua: tutto quello che surnuota è povero di creosoto: è formato in gran parte d'eupione e di diverse sostanze più leggieri che ne alterano la purezza; questo strato superiore deve dunque esser posto in disparte.

L'olio di bitume più pesante dell'acqua è d'un color giallo pallido, imbrunisce all'aria, dà uno spiacevole odore,

ha un sapore acido, caustico, dolce ed amaro ad un tempo.

Lo si scalda e vi si aggiugne del carbonato di potassa insino a tanto che più non si sviluppi acido carbonico; si decanta per separarlo dalla soluzione d'acetato di potassa formatosi, e si distilla di nuovo in una storta di vetro. La distillazione non viene spinta sino a secco, e si trascurano tutti i primi prodotti che surnuotano all' acqua.

Si fa disciogliere l'olio in una soluzione di potassa caustica, d'un peso specifico di 1, 12. Si sviluppa molto calorico: una porzione formata d'eupione, misto di altri olii, non si discioglie e viene a nuotare alla superficie: lo si toglie. Si versa la soluzione alcalina in una capsula aperta e la si porta lentamente all'ebollizione. Assorbe rapidamente una gran quantità d'ossigeno dell'aria; una materia ossidabile che vi si trova è decomposta in questo assorbimento, e allora il misto imbrunisce. Dopo il raffreddamento, che si lascia effettuare all'aria libera, vi si aggiunge dell'acido solforico diluito, sino a che l'olio sia posto in libertà.

Lo si distilla con dell'acqua, alla quale si aggiunge un po' di potassa caustica. Siccome l'acqua discioglie una parte del creosoto, bisogna, per evitare una troppo grande perdita, agitare da un tempo all'altro l'acqua che passa alla distillazione. Si mantiene l'acqua in una forte ebollizione: nondimeno la distillazione avanza lentamente, perchè la tensione del creosoto è assai debole a 100° c. Giunge un tempo nel quale, benchè vedasi ancora molt'olio nella storta, quello che passa alla distillazione diminnisce molto, quantunque si aumenti il fuoco. Giova allora interrompere la distillazione. Il residuo contiene del picamaro, una piccola quantità di questo corpo combinato con la potassa, del solfato di potassa, un po' di acetato della stessa base e il principio bruno.

Si separa l'olio distillato dall'acqua passata con essa, e lo si discioglie una seconda volta in una soluzione di potassa d'un peso specifico di 1, 12. Rimane di nuovo una quantità notabile d'olio leggiero che non si discioglie; è formato ancora d'eupione, misto di diversi prodotti oleosi, e la si pone in disparte. Si fa ancora riscaldare lentamente il misto sino alla ebollizione ed all'aria libera e lo si lascia poco a poco raffreddare: s'imbrunisce di nuovo, ma un poco meno. Vi si aggiunge ancora dell'acido fosforico, e si ha cura questa volta di versare un leg-

giero eccesso, perchè l'olio medesimo ne assorbe una piccola quantità, e poi si lava a piccole riprese quest' ultima nell' acqua fredda, sino a che non sia più acida.

Si ripete la distillazione con dell'acqua, alla quale si aggiunge questa volta non più potassa ma un po' d'acido fosforico, per togliere un po' d'ammoniaca che l'olio ritiene ancora.

Si procede quindi alla terza dissoluzione dell'olio nella potassa caustica. Se le precauzioni indicate furono ben osservate, questi due corpi si combinano senza lasciar residuo oleoso: il misto riscaldato al contatto dell'aria più non imbrunisce, e prende soltanto una tinta leggiermente rossastra.

In tale stato il creosoto non è ancora compiutamente puro, ma si può adoperarlo per uso medico. A terminare di purificarlo bisogna distillarlo con dell'acqua senza aggiunta alcuna, poi rettificare il prodotto di questa distillazione che si è idratato. Passa dapprima molt'acqua nel recipiente quando il calorico non è ancora alto: la sua quantità poco a poco diminuisce, poi sparisce affatto: distilla in pari tempo un po' di creosoto. Questi primi prodotti devono essere posti in disparte e non bisogna raccogliere il creosoto se non quando distilla solo, e il punto d'ebollizione siasi innalzato a 203° c. Pottrebbesi perfezionare quest'ultimo prodotto retificandolo ancora una volta e facendo passare i vapori su del cloruro di calcio.

Tale è il complicato processo che Reichenbach adopera per la preparazione del creosoto: vedesi che presenta poche difficoltà ma grandi lungaggini, che senza dubbio diminuiranno quando meglio si conosceranno le proprietà di questa materia.

3283. L'analisi del cresoto fu istituita dal sig. Ettling, sur un prodotto preparato da Reichenbach, il quale ad onta d'ogni suo sforzo non ha potuto ottenere questa materia interamente anidra. Ecco la sua composizione in centesimi

Carbonio	77, 42
Idrogeno	8, 14
Ossigeno	14, 46
	100, 00

La formola che sembra convenir meglio a questi risultamenti $C^{14}\ I^{9}\ O$, suppone che la materia ritenga circa il 3 per 100 d'acqua. Poco dunque ne insegna, tanto più che nulla indica il peso atomistico del creosoto.

Picamaro e Pittacallo.

Reichenbach, *Gior. di Farmacia*, t. XX, p. 362.

Reichenbach indica sotto questo nome due sostanze che si trovano pure nei prodotti della distillazione dei corpi organici.

3284. *Picamaro.* Ad ottenere la prima di queste due materie si distilla del bitume di legno e se ne fraziona il prodotto. Le porzioni che hanno un peso specifico di 1, 080 a 1, 095 sono versate in otto parti d'una soluzione di potassa caustica d'un peso specifico di 1, 15 e si opera prontamente il misto che si abbandona poi a sè stesso. Si forma dapprima alla superficie uno strato d'eupione impuro contenente della paraffina, poi il liquore si rischiara e si riempie in capo a 24 ore di cristalli brillanti, aghiformi e lamellosi. Si comprimono questi cristalli e si fanno parecchie volte disciogliere in una soluzione bollente di potassa, sino a che le acque madri sieno incolori ed i cristalli abbiano un colore nankin. Si decompongono coll'acido fosforico diluito: la potassa si combina coll'acido e se ne separa un olio limpido brunastro. Si distillano due o tre volte con dell'acqua in cui siasi versata una piccola quantità d'acido fosforico: poi lo si distilla con precauzione senz'alcuna aggiunta. Questo corpo così ottenuto costituisce il picamaro.

È quasi incoloro, limpido, trasparente: ha la consistenza d'un olio un po' denso: è viscido al tatto: il suo odore è debole, particolare, non spiacevole. Il suo sapore che lo caratterizza è d'un amaro insopportabile, caustico, un po'somigliante a quello della menta peperina. Il suo peso specifico è di 1, 10 a 20° c. Secondo Reichenbach è il principio amaro di tutti i prodotti empireumatici.

L'ossigeno non può operare su questo corpo all'ordinaria temperatura. Il picamaro riconduce il minio a un minor grado di ossidazione: riduce il deutossido di mercurio.

Il cloro, il bromio e l'iodio l'intaccano e l'alterano.

Si discioglie senz'alterazione nell'acido fosforico e solo verso i 150°, questa dissoluzione si decompone.

L'acido nitrico lo distrugge: è disciolto facilmente coll'acido acetico. Reichenbach pensa che l'acido pirolignoso ordinario debba la sua amarezza al picamaro.

Forma con la potassa combinazioni cristalline. Questi cristalli sono pressochè insolubili nell'alcool. L'alcool de-

bole discioglie a caldo una gran quantità nella combinazione di picamaro e di potassa, che si separa col raffreddamento sotto forme di cristalli bianchi brillanti.

Quando certi cristalli non sono intieramente puri, prendono poco a poco un color bruno o azzurro: se sono purissimi passano quasi all' azzurro indaco.

La potassa in tale combinazione non è neutralizzata: conserva la sua reazione alcalina. La calce, la soda, la barite e l' ammoniaca formano pure combinazioni con questo corpo.

Il picamaro è solubile in tutte le proporzioni nell'alcool, nell'etere fosforico, nell'etere acetico, nello spirito legnoso e nel creosoto: non discioglie la paraffina nè l'asfalto nè il succino. Il *cautchouc* vi si discioglie coll'acido del calorico, e ne precipita col raffreddamento.

3285. *Pittacallo.* Se ad una soluzione alcoolica di picamaro impuro, ód anche d'olio di bitume, privato d'acido, si aggiungono alcune goccie d'acqua di barite, il liquido, prende tutto ad un tratto un bel color azzurro che passa coll' azzurro indaco in capo a cinque minuti. Questo fenomeno è dovuto alla presenza d'una sostanza azzurra particolare descritta la prima volta da Reichenbach, ma che considera come identica ad una sostanza azzurra, violetta, cavata nel 1827 dal bitume di carbon fossile da Barthe e Laurent.

Questo corpo precipitato allo stato fiocoso dalle sue dissoluzioni o ottenuto colla evaporazione si riunisce sotto forma di una massa azzurra carica, fredda e fragile come l'indaco. Prende come questo coll' attrito uno splendore metallico di rame, il cui colore passa secondo il grado di purezza al giallo d' oro ed anche al giallo ottone più puro. Lo splendor dell' oro è si dominante che non si può ottenerlo senza una tal lucentezza, e tutte le materie sulle quali si stende questo corpo sembrano dorate.

È inodoro, insipido o per nulla volatile. Ad una temperatura alta, si carbonizza senza spandere odore ammoniacale.

Questo corpo non si discioglie nell' acqua, ma vi è sospeso in uno stato di tenuità che passa uttraverso i filtri e colora il liquido in azzurro.

È inalterabile dall' aria e dalla luce.

Si discioglie a freddo nell'acido solforico diluito e nell'acido idroclorico. L'acido nitrico lo decompone. L'acido acetico lo discioglie in gran quantità; la soluzione è rossa

aurora e spande un bellissimo colore azzurro coll'aggiunta di un eccesso di alcali. Questo corpo, a detta di Reichenbach, è un reattivo ancora più sensibile del tornasole all'azione degli acidi e degli alcali.

L'alcool, l'etere e l'eupione non lo disciolgono. Dà coll'acetato di piombo il cloruro di stagno, il solfato di rame ammoniacale, l'acetato di allumina, ed un bel color azzurro traente al violetto. Da questo corpo si potrà col tempo, a detta di Reichenbach, trar vantaggio come colorante.

La distillazione delle materie organiche avendo somministrato dai prodotti tanto speciali richiamerà l'attenzione dei chimici. Dà parecchie sostanze conosciute che esigerebbero un nuovo studio, siccome la materia cerosa e la sostanza color realgar, che Colein e Robiquet hanno ottenuto alla fine dalla distillazione del succino.

CAPITOLO XV.

OLIO ESSENZIALE DI CEDRO E SUE COMBINAZIONI.

Thenard, *Mem. d'Arcueil*, t. II, p. 32.

Teodoro di Saussure, *Ann. di chim. e fis.* t. XIII, p. 259.

Dumas, *Ann. di chim. e fis.* t. L, p. 236 e t. LII, p. 400.

Blanchet e Sell, *Giorn. de Farm.* t. XX, p. 257.

3286. Quest'olio, come la maggior parte di quelli che si traggono dai frutti degli alberi della famiglia *Citrus*, è ordinariamente estratto dalla scorza esterna del cedro. Ad ottenerlo si raschia la parte gialla della scorza, si comprimono le raschiature tra due vetri e si raccoglie l'olio che ne cola. Lo si prepara pure come la maggior parte degli olii essenziali distillando le scorze con l'acqua. Il prodotto, secondo che ottenuto con l'uno o con l'altro di questi processi, possiede proprietà alquanto diverse. L'olio ottenuto per compressione è molto più soave, ma è sempre un po' torbido e d'una alterazione più facile a cagione della mucilagine contenuta. Quello che somministra la distillazione è perfettamente limpido nè va soggetto ad alterarsi.

L'olio di cedro si presenta sotto la forma d'un liquido, fluidissimo di piacevolissimo odore che ricorda quello del cedro. Il color giallo che acquista dopo la preparazione sparisce prontamente quando fu parecchie

volte rettificato con l'acqua. Bolle verso i 174°. Stando a Blanchet e Sell, dà un po' di prodotto verso i 167 e bolle poi a 173.

Il peso specifico dell' olio puro è eguale a 0, 847 alla temperatura di 22°. L'olio ordinario depone cristalli bianchi dei quali non si conosce la natura, quando lo si espone ad un freddo di 20° al dissotto di zero: ma rettificato, rimane però perfettamente liquido e trasparente a questa temperatura. Si discioglie in tutte le proporzioni nell'alcool anidro, ma 100 parti d' alcool a 0, 837 non ne disciolgono che 14 alla temperatura di 16°.

L' essenza di cedro è fra quelle unicamente formate di carbonio ed idrogeno: mi ha presentato alla analisi una composizione somigliantissima all'essenza di trementina, ma con una condensazione minore della metà. Contiene dunque

20 at. carbonio	765, 2	88, 5
16 at. idrogeno	100, 0	11, 5
	865, 2	100, 0

L' olio essenziale di cedrato, l'olio di bergamotto mi hanno offerto la stessa elementare composizione. Non ho esaminato l' olio essenziale d' arancio: forse sarà nello stesso caso.

Stando a Blanchet e Sell l'olio di cedro racchiuderebbe due olii isomerici: l' uno capace di formare con l'acido idroclorico una combinazione cristallizzata, solubile nell'alcool; e l'altra formante con questo acido un composto cristallizzabile che l' alcool decompone. Il primo di quest' olii chiamasi cetronilo e il secondo cetrilo per analogia col benzoilo. Siccome non v'ha la menoma analogia tra questi corpi e il benzoilo, questi nomi devono essere abbandonati, chè danno una falsa idea dei rapporti di questi corpi tra loro. Avea prima d'essi proposto e adopero qui il nome di cetreno per base della combinazione cristallizzabile. Quanto all' altro conviene aspettare che siasi meglio studiato prima di affibbiargli un nome.

Per tale identità di composizione con l'essenza di trementina, la densità di vapore dell' essenza di cedro presenta molto interesse. Ho tentato molte volte di coglierla ma sempre invano, alterandosi l'olio e colorandosi fortemente colla elevazione di temperatura necessaria a fargli subire per ottenere questa densità o forse anche coll'azione combinata di questa temperatura alta e dell' aria

della boccia. Del resto la composizione della canfora artificiale del cedro, paragonata a quella della canfora di trementina lascia poco dubbio sullo stato di condensazione degli elementi che costituiscono questi due olii.

3287. *Canfora artificiale d' essenza di cedro.* Questo corpo si ottiene facendo passare del gas acido idroclorico nell' essenza di cedro. L'acido idroclorico è assorbito in gran quantità, e l'essenza si converte per gran parte in canfora artificiale, s'è ben rettificata e raffreddata artificialmente, e se l'acido idroclorico che vi si fa arrivare fu anticipatamente disseccato. Quando l' operazione è terminata, si raccoglie sur un filtro la cristallizzazione formatasi. Si abbandona l'acqua madre in una capsula esposta all'aria: si rappiglia ben tosto in massa. Ripetendo quest'operazione sulle acque madri successive, dà nuovi cristalli ed in tal modo si ottiene in canfora artificiale più del peso dell' essenza adoperata. Rimane però sempre una quantità variabile di prodotto liquido d' un odor aromatico, che ricorda quel del timo e sembra contenere più acido idroclorico del prodotto solido.

La canfora artificiale del cedro, quando è puro è di perfetta bianchezza, d' un odor debole non dispiacevole. Cristallizza a detta di Saussure in prismi retti quadrangolari, talvolta assai piatti. Questi cristalli sono lamellosi perlati e molto splendenti.

Questa sostanza entra in fusione verso i 41°. Fonde per conseguenza facilmente nell'acqua bollente, che la spoglia dell' eccesso d'acido idroclorico che poteva contenere, e che non gli fa subire alcuna alterazione. La massa fusa cristallizza sempre sotto un aspetto brillantissimo col raffreddamento.

Questo corpo decomponesi parzialmente con la distillazione, e tanto più quanto è più lento. Il prodotto che si raccoglie contiene un olio liquido, bianco trasparente che si carica d'acido idroclorico e che tiene in dissoluzione una quantità di canfora variabile.

La canfora artificiale di cedro, m' ha offerto la composizione seguente

20 at. carbonio	57, 97
18 at. idrogeno	8, 51
2 at. cloro	33, 52
	100, 00

Cioè è rappresentata esattamente dalla formola

$$C^{20}\ I^{16},\ Cl^{2}\ I^{2}$$

Nella quale tutto induce a credere che l'essenza e l'acido sieno combinati a volumi eguali.

La canfora di cedro sarebbe dunque formata d'un volume d'acido idroclorico e d'un volume d'un idrogeno carbonato contenente cinque volumi di carbonio per quattro d'idrogeno. Corre, come vedesi, lo stesso rapporto che nella base di canfora artificiale di trementina, ma con una condensazione minore della metà. Questi due olii offrono dunque un caso d'isomeria, poichè composti degli elementi medesimi, uniti negli stessi rapporti ma con diversa capacità di saturazione.

Siccome la canfora di trementina, quella di cedro si decompone per mezzo dell'alcali e somministra un olio che possiede, stando alla mia analisi, la stessa composizione dell'essenza adoperata.

CAPITOLO XVI.

OLIO DI COPAI RESINA E BALSAMO DI COPAI.

3288. **Trovasi in commercio una sostanza conosciuta sotto il nome di balsamo di copai, che si estrae al Brasile ed alle Antille da parecchie piante del genere *copaifera*. Si ottiene per incisione alla maniera della trementina comune colla quale le troveremo una grande analogia.**

Il balsamo di copai si compone d'una resina acida e cristallizzabile e di un olio volatile, che ne formano quasi la totalità. Le proporzioni possono variare alquanto, ma in generale contiene 40 a 45 o/o d'olio volatile e 50 p. o/o di resina acida. Contiene inoltre un po' di resina molle e qualche traccia d'acqua. Non è nostro scopo esaminar qui il balsamo di copai in sè stesso, ma, solo i prodotti che se ne sono estratti, perchè il balsamo non è che un misto che sarà più tardi attentamente studiato.

Colla distillazione il balsamo di copai somministra il suo olio volatile e depone una resina gialla e trasparente. Questa trattata colla nafta vi si discioglie quasi interamente. Si ottiene uno o due centesimi di un residuo insolubile che costituisce la resina molle. La parte solubile è al contrario la resina cristallizzabile ed acida.

***Olio di copai*. Quest'olio convenientemente rettificato poi diseccato per alcune ore di digestione con del cloruro di calcio possiede una densità di 0, 878. Bolle a 245°. È inoltre incoloro, acre e d'un odor aromatico**

particolare. L'alcool assoluto ne discioglie i due quinti del suo peso. Occorrono al contrario venticinque parti di spirito di vino di commercio per discioglierne una. Il solfuro di carbonio, l'etere solforico lo disciolgono in ogni proporzione. Il potassio vi si conserva senza alterarsi. Discioglie il solfo ed il fosforo: assorbe il cloro divenendo torbido e vischioso. Discioglie l'iodio e si colora: ma fatte cadere alcune goccie su l'iodio nasce sviluppo di calorico e subito produzione d'acido idriodico.

L'acido solforico concentrato gli comunica un color di giacinto ed una consistenza resinosa; il misto si riscalda di molto. L'acido nitrico debole lo converte in una sostanza resinosa: l'acido concentrato lo intacca subitamente con produzione di gas e di vapori abbondanti.

L'acido idroclorico si combina con esso e forma un sale cristallizzabile. Discioglie gli acidi succinico, benzoico ed idrocianico senza combinarvisi.

Le proprietà di quest'olio ed un'analisi dei signori Henry e Plisson aveano appreso che non conteneva ossigeno. Le recenti indagini di Blanchet ne han fatto meglio conoscere la natura: è isomerico coll'essenza di cedro e si compone com'essa di $C^{20} I^{16}$, nello stesso modo di condensazione.

3289. *Idroclorato d'olio di copai.* Quando si fa passare del gas idroclorico secco nell'olio di copai, si decompongono dei cristalli e rimane un prodotto oleoso fumante e saturato d'acido.

I cristalli sono incolori, d'un odor canforato, d'un sapore amaro ed aromatico, insolubili nell'acqua e solubili nell'alcool. L'acido nitrico si discioglie senza alterarsi. L'acido solforico non li intacca. Entrano in fusione a 54° ed in ebollizione a 185.

Questo composto che verisimilmente differisce dall'idroclorato d'essenza di cedro per le sue proprietà chimiche o fisiche offre nondimeno, stando a Blanchet, la stessa composizione e deve rappresentarsi con $C^{20} I^{16} Cl^{2} I^{2}$.

3290. *Acido copaivico.* Per evitar le perifrasi nominiamo così la resina cristallizzabile ed acida di cui abbiamo parlato.

Ad ottenerlo cristallizzato Schweitzer discioglie nove parti di balsamo di copai in due parti d'ammoniaca e abbandona il misto al riposo in luogo fresco. I cristalli che vi si formano sendo estratti, lavati con dell'etere e ridisciolti nell'alcool soministrano coll'evaporazione spontanea l'acido copaivico puro. Par che l'ammoniaca abbandoni l'acido. Non è

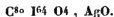
però ben certo che questo prodotto cristallizzabile e la resina solubile nell'olio di petrolio sieno identici, e quest' ultimo potrebb'anche contenere parecchi prodotti.

Rose studiò recentemente questa resina cristallizzata e ha trovato che si combina con le basi, dando origine ai corpi, che han tutte la proprietà dei sali, forma dunque un vero acido.

Possiede la stessa composizione della colofania, ed è dunque rappresentata da $C^{84}\ I^{64}\ O^{4}$.

A determinare il suo peso atomistico, Rose ha analizzato il sale prodotto con l'ossido d' argento. Preparasi questo sale versando una dissoluzione alcoolica di nitrato d'argento in una dissoluzione di resina nell'alcool. Aggiugnendo un po' d'ammoniaca si precipita un composto di resina e d' ossido d' argento che si discioglierebbe compiutamente in un eccesso d'ammoniaca. Il precipitato è cristallino e conserva la sua struttura cristallina, anche dopo il disseccamento. È poco solubile nell'alcool.

Stando all'analisi di Rose l'acido contiene quattro volte più d'ossigeno dell' ossido, e il sal d'argento è rappresentato da

$$C^{80}\ I^{64}\ O^{4},\ AgO.$$

L'acido copaivico dà combinazioni egualmente ben definite con l' ossido di piombo e la calce. Questi sali presentano una composizione analoga a quella del sal d' argento.

Si sono da lungo tempo studiati i prodotti che si formano combinando la resina di copai solubile nella nafta con le basi minerali.

Colla potassa questa resina forma un composto solubile, amaro, di piacevole odore e facilmente decomposto dagli acidi. La soda si comporta nel modo medesimo.

Con l'ammoniaca forma un composto solubile nell'etere o nell'alcool ma non nell'acqua. Colla doppia decomposizione si procurano tutti gli altri composti che non sono solubili nell' acqua. Quello di magnesia ottenuto coll'acido copaivato di potassa e di solfato di magnesia, è un precipitato che si lascia assodare e conserva qualche coerenza dopo la disseccazione.

Gli acetati delle ultime sezioni sono precipitati con una solzione alcoolica d'acido copaivico. L'alcool discioglie la maggior parte dei copaivati insolubili nell'acqua. L' etere li discioglie quasi tutti.

Deriva evidentemente da tali ricerche di cui il balsamo di copai fu argomento che esso contiene uno o più olii

isomerici con l'essenza di cedro, i quali ossidandosi danno origine a resine isomeriche anch'esse con la colofania.

CAPITOLO XVII.

OLIO DI TREMENTINA E SUE COMBINAZIONI.

KIND, *Ann. di chim.* t. LI, p. 270.
TROMMSDORFF, *Ann. di chim.* t. LI, p. 272.
CLUSEL, CHOMET e BOULLAY, *Ann. di chim.* t. LI, p. 270.
THENARD, *Mem. d' Arcueil*, t. LI, p. 26.
TEODORO DI SAUSSURE, *Ann. di chim. e fis.* t. XIII, p. 339.
OTTONE LABILLARDIERE, *Gior. di Farm.* t. IV, p. 1.
OPPERMANN, *Ann. di chim. e fis.* t. XLVII, p. 225.
DUMAS, *Ann. di chim. e fis.* t. L. p. 225, e t. LII, p. 400.
BLANCHET e SELL, *Gior. di Farm.* t. XX, p. 224.
BOISSENOT e PERSOZ, *Gior. di Farm.* t. XX, p. 214.

3291. L'essenza di trementina si estrae distillando con dell' acqua una resina molle, quasi liquida, conosciuta sotto il nome di trementina, e che deriva dalle diverse specie del genere *pinus*.

Tal quale si trova in commercio contiene più o meno resina formata dall'azione dell' aria, e per averla pura, bisogna distillarla una seconda volta con dell' acqua, o almeno ad una temperatura ben regolata.

Quando è pura è incolora, limpida, fluidissima, dotata d' un odor particolare disaggradevole. A 22° la sua densità è di 0, 86, stando a Saussure. Entra in ebollizione a 156°.

L'essenza di trementina fu analizzata da un gran numero di chimici: queste analisi presentano differenze unicamente dovute all'acqua che può rimaner interposta nell' essenza. Tale proprietà basta a spiegare perchè alcuni chimici abbian trovato dal 4 al 5 per 100 d'ossigeno in questa essenza, mentre per vero dire non ne contiene quando è pura.

Per ottenerlo in tale stato basta agitare l'essenza di commercio con un po' di calce viva per privarla così d'acido e d'acqua. La si separa dalla calce e la si distilla con precauzione. Il prodotto ottenuto ridistillato una seconda volta, deve poi essere digerito per ventiquatr'ore con del cloruro di calcio pesto che s'impadronisce del-

l'acqua che l'essenza potrebbe ancora contenere: ho trovato che l'essenza così purificata possiede una composizione costante. Pure da alcune esperienze dei signor Blanchet e Sell, e dall'insieme delle osservazioni fatte relativamente all'azion dell'acido idroclorico su quest' olio, deriva ch'esso racchiude due o più olii distinti ma probabilmente isomerici. Questo argomento esige nuove indagini che lo stato delle nostre cognizioni facilita. Le proprietà e la composizione dell' olio di trementina non furono studiate che sull' olio comune rettificato.

Dalla mia analisi risulta composto di

40 at. carbonio	1530, 40	88, 5
32 at. idrogeno	200, 09	11, 5
	1730, 40	100, 0

Ho preso parecchie volte la densità del suo vapore, e fu sempre trovata eguale a 4,765 oppure 4,764; il calcolo dà

10 vol. vapor di carbonio	4, 213
8 vol. idrogeno	0, 550
	4, 763

3292. *Idroclorato d' essenza di trementina.* Fra le diverse combinazioni che l' essenza di trementina sembra produrre cogli acidi, una ve ne ha notevolissima e che ha richiamato a sè l' attenzione d' un gran numero di chimici. Vo' parlare della materia ottenuta con la combinazione di questa essenza e l'acido idroclorico, indicata sotto il nome di canfora artificiale. Questo corpo fu scoperto da Kind.

Ad ottenerlo si fa passar lentamente del gas acido idroclorico secco nell' olio circondato di ghiaccio. Senza una tale precauzione si riscalda e l' acido idroclorico non è tanto perfettamente assorbito. Si abbandona la massa a sè medesima per 24 ore e si ottiene allora una quantità più o meno grande d' una sostanza bianca e cristallina, deposta da un' acqua madre bruna e fumante. I chimici che si provarono a convertir l' essenza di trementina in canfora artificiale non vanno per nulla d'accordo sulla quantità che se ne può ottenere, gli uni ammettono che l'essenza non somministra che il quarto del suo peso, altri ne hanno ottenuto il terzo o la metà. Finalmente Thenard, che ha con cura particolare istituita l'esperienza, trovò che 100 p. d'essenza davano sino a 110. p. di canfora cristallizzata: queste 100 p. d' essenza aveano assorbito quasi il terzo del loro peso d'acido idroclorico

e la canfora era stata separata coll' espressione di un liquido acido, incoloro, fumante, che somministra circa il quinto del peso dell' essenza adoperata.

Queste variazioni nella qnantità di canfora prodotta, dipendono da una circostanza segnalata da Blanchet e Sell. Questi chimici ammettono che l'essenza di trementina contenga due essenze isomeriche capaci di unirsi tutte due agli acidi. L'nna d'esse formerebbe la canfora artificiale propriamente detta e l' altra produrrebbe un composto liquido. Quest' ultimo, non fu studiato, ma la sua esistenza che non pareva dubbia, basta a spiegare le indicate variazioni, potendo l'essenza di commercio contenerne più o meno.

La composizione della canfora artificiale di trementina è la seguente:

40 at. carbonio	70, 03
34 at. idrogeno	9, 72
2 at. cloro	20, 25
	100, 0

Questa composizione si rappresenta colla formola

$$C^{40}\ I^{32},\ Cl^{2}\ I^{2},$$

cioè con volumi eguali di essenza e di acido.

Siccome tale analisi differisce da quella assegnata a qnesto corpo da Oppermann, fu eseguita su della canfora preparata con essenza di trementina ben rettificata, e da me stesso con cura minuziosa purificata.

La canfora artificiale o piuttosto l'idroclorato d'essenza, di trementina, si presenta sotto forma di cristalli più o meno voluminosi, secondo la cura adoperata ad ottenerli, d'un bianco niveo qnando son puri: d' un odor particolare che quello ricorda della canfora comune. Questa sostanza è fusibile al di sopra dei 100°, l'alcool a 0, 806 ne discioglie a 14°, il terzo del suo peso, e se si satura la dissoluzione a più alta temperatura, l'eccesso cristallizza col raffreddamento. Qnesto corpo è volatile, ma non senza alterazione: perchè se ci proviamo a distillarlo in una storta, il prodotto ottenuto è sempre acido ed esala un odor piccante d'acido idroclorico, indizio d'una parziale decomposizione.

Oppermann ha dimostrato che la canfora artificiale decomposta colla calce si trasforma in clornro di calcio ed acqua, sendo il suo idrogeno carbonato posto in libertà. Tale esperienza ben riesce, rapidamente distillando a bagno d'olio, un misto di canfora artificiale, e di due

o tre volte il suo peso di calce viva. Il prodotto ottenuto, misto di calce, è distillato nella stessa maniera cinque o sei volte.

Si ottengono finalmente tre quarti del peso di canfora adoperato, in un olio incoloro che offre la stessa composizione dell' essenza di trementina.

Per isbarazzarlo da alcune tracce di canfora artificiale che conserva ostinatamente, si può distillarlo su la barite e sulla lega di potassio e di antimonio. Raccogliendo separatamente i primi prodotti si ottiene un olio chiaro, rassomigliante all' essenza di trementina per la sua composizione elementare, per la densità del suo vapore e per quasi tutte le sue proprietà, ma che si rappiglia in massa sotto la influenza dell'acido idroclorico senza dar residuo liquido. È la base della canfora artificiale libera dell' altro olio che la accompagna nella essenza comune.

Quando si fa passare dell' acido idroclorico nella essenza di trementina, indipendentemente dalla materia che ho descritto, producesi in fatti una combinazione liquida fumante, piu leggiera dell'acqua ed alla quale l'acqua non toglie il suo acido. Questa sostanza possiede un odor particolare piccantissimo. Distillato comincia a dare del gas idroclorico, che era semplicemente disciolto, poi un olio giallo chiaro che passa per essere la medesima combinazione. Rimane nella storta una sostanza che rassomiglia alla pece e che sembra il prodotto di una alterazione della materia. Se trattasi la combinazione liquida col carbonato di soda, questo s'impadronisce dell' eccesso d'acido e la combinazione diventa incolora e più leggiera. Lo studio di questa sostanza lascia ancora molto a desiderare; non ne fu fatta l' analisi che offrirebbe qualche difficoltà, perchè un tal prodotto deve consistere in una combinazione liquida alla ordinaria temperatura, contenente della canfora artificiale solida che sarebbe difficile escludere in modo assoluto.

3293. *Idrato d' essenza di trementina.* Sotto questo nome parmi convvenga indicare una sostanza veduta o studiata da gran numero di chimici ma su la quale manchiamo di dati precisi.

Geoffroy avea ottenuto colla distillazione dell'olio di trementina un sublimato cristallino. Tingry avea notato che questo olio abbandonato a sè stesso nelle boccie, nè tappezzava le pareti di cristalli aghettati. Boissenot e Persoz hanno inoltre ottenuto dei cristalli esponendo l'essenza a 17° sotto zero. È presumibile che i cristalli ot-

tenuti nei due primi casi sieno identici e che gli ultimi costituiscano un prodotto distinto sul quale manchiamo di dati.

Egli è certo che l'essenza di trementina umida, abbandonata a sè stessa produce cristalli che si sviluppano ad ogni punto del vaso occupato da una gocciolina d'acqua. Sono quelli notati da Tingry e trovati in quasi tutte le vecchie boccie d'essenza di trementina. In una boccia che conteneva dell'essenza e dell'acqua, ho potuto seguire i progressi di lor formazione e ho veduto ogni goccia d'acqua convertirsi in pochi giorni in un gruppo di cristalli.

È pur certo che distillando dell'essenza antica con dell'acqua, si ottiene un liquido acquoso che contiene più o meno di questo prodotto.

Finalmente è presumibile che questa materia si sviluppi egualmente in altri olii essenziali, a cagion d'esempio nell'olio di basilico e in quello di cardomomo, siccome altrove vedremo.

Ecco le proprietà attribuite a questa sostanza.

È incolora, insipida, inodora. Cristallizza in prismi romboidali di 84 a 96°. Questi prismi formano ordinariamente gruppi stellati. È più pesante dell'acqua. Gettata sur un carbone ardente fonde e si volatilizza in un fumo bianco denso, e d'un umor resinoso. Fonde verso i 150° e si sublima verso il 155°, sembrando questi punti mal determinati. Esige per disciogliersi 200 parti d'acqua fredda, ma si discioglie in 22 p. d'acqua bollente e cristallizza col raffreddamento del liquido. L'alcool la discioglie: l'acqua la precipita da questa dissoluzione: anche l'etere la discioglie: l'olio di trementina bollente la discioglie, ma la ritiene a freddo; l'olio di garofano la discioglie anche a caldo; ma col raffreddamento la lascia cristallizzare.

L'acido solforico concentrato la discioglie, si colora in rosso e prende un odor muschiato: l'acqua la precipita da questa dissoluzione. L'acido nitrico concentrato la discioglie a freddo e la decompone a caldo: l'acido acetico la discioglie facilissimamente anche a freddo. Sembra stia in dissoluzione col favor di questo acido nell'acqua, che distilla con l'essenza di trementina. L'acido idroclorico la discioglie a caldo.

Distillata coll'acido fosforico sciropposo se ne ottiene dell'acqua ed un olio fluido che possiede un odor di rosmarino e di canfora. È probabile che l'acido siasi impadronito dell'acqua e che l'olio di trementina sia stato posto in libertà.

Tutte le proprietà di questo corpo s'accordano dunque con l'analisi dalla quale Peligot ed io siam tratti a considerarlo come un idrato di essenza di trementina. Questa istituita su cristalli spontaneamente deposti nell'essenza di, trementina in quella di basilico, ed in quella del *cardamomum minus* ha dato i risultamenti medesimi cioè:

C^{40}	1530, 4	63, 6
I^{44}	275, 0	11, 4
O^{6}	600, 0	25, 0
	2405, 4	100, 0

$$C^{40} I^{32} + I^{12} O^{6}.$$

Per dir vero non avendo avuto di queste tre materie quantità sufficiente per istudiarle, non oseremmo assicurare che sieno identiche, cosa per altro probabile. Ma possiamo se non altro accertare che se non identiche, sono almeno isomeriche. In ogni caso la formola di cui si tratta sarebbe quella dell'idrato di trementina più comune.

Una sostanza formata dal semplice concorso dell'acqua e dell'olio di trementina deve parecchie volte trovarvisi. Le resine ne presenteranno senz'alcun dubbio quantità più o meno notevoli, quando si saprà meglio studiarle.

Resta ad esaminare il prodotto che si depone dalle essenze di trementina fortemente raffreddate.

3294. *Colofània.* Sottoposta la trementina ad un'accurata distillazione, se ne ottiene dell'olio volatile ed un residuo resinoso al quale si dà il nome di colofania. Tale materia ha per composizione $C^{80} I^{64} O^{4}$, cioè si rappresenta colla essenza di trementina ossigenata. Però non bisognerebbe ravvisarvi un prodotto omogeneo, perchè per autorità di Unverdorben, la colofania può dividersi in due resine acide distinte.

Per separarle si tratta a freddo la colofania con dell'alcool a 72° e lo si diluisce coll'aiuto di questo dissolvente.

Il residuo insolubile trattato coll'alcool bollente vi si discioglie interamente e cristallizza raffreddato. È l'acido silvico.

La porzione disciolta coll'alcool freddo, precipitata con una dissoluzione alcoolica d'acetato di rame, dà un sale che è il pinato di rame, da cui si ritrae l'acido pinico per mezzo d'un acido qualunque.

L'acido silvico e l'acido pinico costituiscono quasi la totalità della colofania. Pure vi si trovano ancora tracce

d'una resina indifferente solubile nell'alcool freddo, ma che l'acetato di rame non precipita.

L'acido silvico è incoloro, cristallizza in prismi romboidali terminati da quattro faccette ordinariamente sì larghe che rassomigliano a tavole; fonde al dissopra dei 100°. L'acqua non lo discioglie, ma l' alcool e l' etere lo disciolgono facilmente. L'alcool a 72 centesimi bollente ne prende il terzo del peso, ma l'abbandona in gran parte col raffreddamento sotto forma cristallizzata. L'acqua lo precipita dalle sue dissoluzioni alcooliche. Gli olii volatili o grassi lo disciolgono in tutte le proporzioni.

L'acido solforico concentrato lo discioglie: l' acqua lo precipita da questa dissoluzione: ma a detta di Unverdorben il precipitato possiede le proprietà dell'acido pitico. L' acido nitrico lo converte in un altro acido resinoso.

I silvati di potassa, di soda e d'ammoniaca sono solubili nell'acqua. Queste due altre basi non vi si disciolgono, ma l' etere ed anche l'alcool lo disciolgono spesso. Il silvato di magnesia in particolare è solubile nell'alcool.

L'acido silvico possiede la stessa composizione della colofania. Può essere considerato siccome un ossido d'essenza di trementina, la cui forma è rappresentata da:

C^{80}	3060, 8	79, 28
H^{64}	400, 0	10, 36
O^{4}	400, 0	10, 36
	3860, 8	100, 00

La soluzione dell'acido silvico nell' alcool non è turbata dall' ammoniaca liquida. La potassa opera nel modo medesimo, a meno che non se ne metta un eccesso, che precipita allora un sotto silvato di potassa, combinazione poco solubile in un eccesso di base.

Quando si mette a contatto l' acido silvico disciolto nell'acqua con una dissoluzione alcoolica di nitrato d'argento non si fa alcun precipitato; ma se si aggiunge un po'd'ammoniaca al liquido, si ottiene un precipitato bianco, pulverulento, solubile nell'alcool, ed anche in un eccesso d'ammoniaca. È il silvato d'argento.

La dissoluzione alcoolica d'acido silvico dà un precipitato, quando si mescola con una dissoluzione egualmente alcoolica d'acetato di piombo. Si può purificar il prodotto lavandolo parecchie volte con dell' alcool, perchè non v' è solubile.

È un silvato di piombo, sotto forma d' una polvere

bianca non cristallina, fonde ad un lene calore, come una resina.

I silvati d'argento e di piombo possedono, a detta di Rose la stessa composizione: l'acido contiene quattro volte più d'ossigeno della base: la loro formola è dunque

$$C^{80}\ I^{64}\ O^{4} + RO$$

L'acido pinico è rassomigliantissimo alla colofania. Si discioglie nell'alcool, nell'etere, negli olii grassi o volatili, ma non nell'acqua. Le sue dissoluzioni s'alterano all'aria, e l'acido sembra ossigenarsi di più.

I pinati di potassa, di soda, d'ammoniaca si disciolgono nell'acqua, ma se ne separano coll'aggiunta di un sale alcalino qualunque.

I pinati delle altre basi sono insolubili nell'acqua: e spessissimo nell'alcool, ma molti si disciolgono nell'etere.

Stando a Rose l'acido pinico è assolutamente isomerico con l'acido silvico e si rappresenta com'esso con $C^{80}\ I^{64}\ O^{4}$.

È presumibile che questi due acidi risultino dalla ossidazione spontanea di due olii che compongono l'essenza di trementina comune. Pure sarebbero necessarie esperienze precise per dimostrarlo.

CAPITOLO XVIII.

SALI AMMONIACALI E AMIDI FORMATI DAGLI ACIDI MINERALI.

3295. Le diverse combinazioni che l'ammoniaca costituisce unendosi agli acidi hanno sempre eccitato l'interesse dei chimici, e questo interesse s'è ancora aumentato in questi ultimi tempi per conseguenza dell'analogia incontrastabile tra questi composti e le materie eteree delle quali abbiano tessuta la storia.

L'ammoniaca sostiene, come ognun sa, la parte d'una base energica capace di rivaleggiare con le basi alcaline e che occupa presso a poco lo stesso grado della magnesia nell'ordine secondo il quale esse tendono ad unirsi agli acidi. A sostituire una quantità di base contenente un atomo d'ossigeno occorrono quattro volumi d'ammoniaca.

Il suo equivalente è dunque rappresentato da

2 at. azoto	177, 02	82, 53
6 at. idrogeno	37, 50	17, 47
	214, 52	100, 00

Chiamando atomo la quantità di questo corpo che satura la stessa quantità di acido che un atomo di potassa.

Tutti gli idracidi si combinano con l'ammoniaca secca, e ordinariamente ne risultano composti formati di volumi eguali dei due gas. Siffatti composti sono tutti volatili senza decomposizione ed anidri. Sono tutti solubili e si trovano facilmente nelle loro dissoluzioni i caratteri più delicati dell'acido che loro ha dato origine, e che li distingue dagli eteri propriamente detti.

Gli acidi ossigenati secchi non si combinano con l'ammoniaca senza farle provare una profonda alterazione, e senza subire eglino stessi una modificazione evidente che dà origine a composti analoghi agli amidi. Si esamineranno altrove questi fenomeni relativamente agli acidi solforico o solforoso.

Questi acidi ossigenati sotto l' influenza dell'acqua si combinano coll' ammoniaca e costituiscono pure dei sali che sono sempre idratati, stando almeno alle prove tentate sinora su questi composti.

Si possono dunque rappresentare nel modo seguente le combinazioni indicate.

Idroclorato d' ammoniaca	$Cl^2 I^2$, $Az^2 I^6$
Solfato anidro	SO^3 , $Az^2 I^6$
Solfato idratato	SO^3 , $Az^2 I^6$, $I^2 O$

Il solfato anidro possiede proprietà tali che si può ragionevolmente preferire una formola analoga a quella dell' amido idratato

$$SO^2 , Az I^4 , I^2 O.$$

Le combinazioni ammoniacali, come quelle pure dei carburi d' idrogeno già studiate, si lasciano dunque rappresentare con formole d' una forma generale. Quattro volumi di queste basi idrogenate sostituiscono sempre un atomo di potassa come già notai.

3296. Questo è per altro il caso di tirar in campo una teorica già proposta da Ampere al proposito delle combinazioni singolari descritte sotto i nomi d' idruri ammoniacali di mercurio o di potassà e di mercurio. Questi composti, che sonosi così ragionevolmente paragonati alle leghe, racchiuderebbero a detta d' Ampere una specie di metallo formato di 2 volumi d'azoto per otto d' idrogeno. Non v'ha ragione per non classificare un tal composto accanto ai metalli, quando già si colloca il cianogeno accanto al cloro e ad altri corpi non metallici analoghi.

Ammessa questa base si avrebbe la serie seguente:

$Az^2 I^4$ corpo analogo al cloro, esistente negli amidi.

$Az^2 I^6$ ammoniaca.

$Az^2 I^8$ corpo analogo al metallo ammoniaco.

$Az^2 I^8$ O protossido d'ammonio.

$Az^2 I^8 Cl^2$ idroclorato d'ammoniaca o piuttosto cloruro d' ammonio.

$Az^2 I^8$ O, SO^3 solfato d'ammoniaca o piuttosto solfato di protossido d' ammonio.

e così di seguito pei diversi sali d'ammoniaca conosciuti. Relativamente alla combinazione che formasi tra l'acido solforico anidro e l'ammoniaca, sarebbe necessariamente considerata come un amido.

Ecco i vantaggi principali di questa teorica, per quanto almeno ho potuto farne ragione.

Spiega la formazione degli amalgamenti così notevoli che ne ha data la prima idea.

Fa sparire gli idroclorati, idriodati ed altri sali d'ammoniaca analoghi, la cui esistenza imbarazza la teorica dei cloruri, ioduri, ecc.

Dà una semplicità perfetta alle formole dei cloruri doppi, ioduri doppi ed altri composti analoghi che contengono combinazioni ammoniacali; mentre nell'altra teorica queste formole sono complicate e di forma inusitata.

Dà ragione della parte basica che più non sostiene l' ammoniaca, ma che è invece sostenuta da un ossido che si produce con l'unione dell'ammoniaca e dell'acqua. Quest' ossido diventa dunque affatto paragonabile alla potassa od alla soda.

Spiega meglio l' isomorfismo dei sali ammoniacali con le combinazioni analoghe di potassio o di sodio; perchè l' ammonio sostituisce dappertutto il potassio; a cagion d'esempio e l' ossido d'ammonio la potassa.

Ecco pure i suoi inconvenienti:

Si fonda sulla esistenza d'una combinazione Az^2, I^8, che non fu isolata;

E su l'esistenza d' un ossido d' ammonio Az^2, I^8 O che ne è all'intutto sconosciuta, quantunque l'ammoniaca e l' acqua possan produrlo combinandosi, e si sien posti questi due corpi a contatto nelle circostanze più favorevoli alla combinazione.

Induce a suppor l'esistenza d'un gran numero di sconosciute combinazioni che sostituirebbero tutti i composti idrogeni conosciuti nei prodotti che quegli formano unendosi agli acidi.

Obbliga dunque ad ammettere un gran numero di carburi d'idrogeno ipotetici, sostenenti la parte di metalli, cosa possibile, ma difficile ad ammettersi senza prova.

E però, siccome ho già indicato, la teorica degli eteri e quella delle combinazioni ammoniacali si trovano sì strettamente legate che l'una si deciderà forse per via dell'altra. Quelli che attribuiscono la parte di base all'etere solforico, ammetteranno l'ossido d'ammonio; quelli che considerano l'ammoniaca come una base, devono attribuire la stessa parte all'idrogeno carbonato e suoi analoghi. Mostrando che le due teorie sono ammissibili abbiam data una giusta idea dello stato della questione; preferendo l'ultimo punto di vista abbiam seguito l'opinion generale.

I chimici che hanno portato la loro attenzione sulla filosofia della scienza, maravigliarono alle difficoltà che la storia della ammoniaca facea nascere e cercavano da un pezzo scoprire qualche radicale metallico per ricondur questo corpo nella grande famiglia degli ossidi. Dopo gli inutili tentativi di Davy e di Berzelius, fatti venti anni sono, si tornò all'idea primitiva che consiste nel considerar l'ammoniaca, siccome faciente per sè medesima funzione di base. Una tale discussione, quasi dimenticata, fu rinovellata dalla sua connessione con la teorica degli eteri.

E impossibile il non vedere di che vantaggio sarebbe il ridurre e tali sì diverse combinazioni alle leggi che regolano quelle degli ossidi metallici. E però non è maraviglia se inchino a tale opiuione.

Poi non è già come fatto isolato, che attribuiamo alla ammoniaca la parte d'una base alcalina. Vi si nota la conseguenza d'un principio quanto il precedente diffuso e degno di attenzione. Non è difatti naturale l'ammettere che l'idrogeno unendosi ai corpi semplici possa formare ora degli acidi, ora delle basi, secondo che le sue proprietà reggono al confronto dell'elemento antagonista?

Se la teoria dell'ammonio fosse stata generalmente ammessa, sarebbesi attribuita all'etere solforico e ai suoi analoghi la parte di base. Nel complesso dei fenomeni conosciuti quelli soli che si riferiscono alla teoria delle sostituzioni non si possono spiegare se non con una sola ipotesi, quella ammessa in questa opera. Ed ecco, se mal non m'appongo, lo stato presente della quistione. Come in tutti i tempi di transizione nelle scienze, i fatti numerosi da qualch'anno studiati anzichè dilucidar la quistione fatta nascere dalle prime difficoltà, ne ha iu

quella vece aumentato le dubbiezze, dilatando il circolo delle discussioni.

Lasciando da un canto siffatte ipotesi, ci atterremo alla espressione pura e semplice dei fatti fino a tanto che l'esperienza abbia deciso. Considereremo l'ammoniaca come base per sè stessa.

3297. I caratteri generali dei sali ammoniacali meritano qualche attenzione perciò che sono molto analoghi a quelli dei sali di potassa o di soda, quantunque la loro composizione di molto gli assomigli agli eteri, che tanto ne differiscono per le loro proprietà.

Sono tutti solubili, incolori, d'un sapor piccante, solidi ad eccezione del fluoborato basico. Neutri, alcalini, o acidi secondo le proporzioni d'acido e di base. I sali basici hanno per lo più un odore ammoniacale.

Molti fra loro, e quelli segnatamente che contengono degli acidi gazosi, si volatilizzano senza alterarsi. Quelli che contengono degli acidi ossigenati e fissi si decompongono col calore, dando diversi prodotti fra i quali bisognerebbe cercare degli amidi.

Il cloro ne decompone sempre la base, formando del cloruro d'azoto, o sviluppandone lo azoto.

L'amalgama del potassio produce con tutti questi sali l'idruro ammoniacale già studiato.

Le basi della prima sezione ne sviluppano l'ammoniaca a freddo. La magnesia produce questo effetto in un modo parziale, e lo stesso dicasi degli ossido di zinco, di rame, di niccolo, di cobalto ed in generale degli ossidi che formano sali doppii con l'ammoniaca.

Nei sali ammoniacali l'acido si trova con tutti i suoi caratteri. E però l'idroclorato precipita i sali d'argento e possiede tutte le proprietà dei cloruri disciolti; il solfato precipita i sali baritici, e rassomiglia interamente ai solfati metallici solubili, ecc.

Si può dunque in modo certo stabilire che in questa classe di sali la base e l'acido obbediscono con facilità e prontezza alle leggi che reggono le reazioni degli acidi, delle basi o dei sali sui sali, cioè alle leggi sì feconde stabilite da Berthollet.

Gli eteri composti al contrario resistono a queste reazioni come se una affinità troppo energica ne ritenesse combinate le molecole e fosse necessario far concorrere l'azione del tempo con quella dei reattivi ordinarii per determinare la separazione.

Studieremo i principali caratteri delle specie più importanti di questi sali.

3298. *Idroclorato d'ammoniaca.* Si indica questo sale sotto il nome di sale ammoniaco e di muriato d'ammoniaca.

Questo sale fu lungo tempo esclusivamente adoperato per ottenere quasi tutte le combinazioni dell'ammoniaca. Si adopera inoltre ad usi industriali che gli hanno procacciata grande importanza. Altre volte lo si traeva soltanto dall' Egitto. Ora la sua fabbricazione può farsi e si eseguisce in tutti i paesi.

In Egitto ove il combustibile comune è raro, si adopera per sostituirlo lo sterco di camelli, dalla combustione del quale si ha una fuliggine che si attacca alle pareti dei cammini, e si raccoglie per estrarne poi sublimandola il sale ammoniaco.

Si prepara ora l' idroclorato d'ammoniaca colla distillazione delle materie animali che tutte decomposte col calore somministrano una gran quantità d' ammoniaca allo stato di carbonato e di acetato. Delle particolarità dei processi adoperati per la preparazione di questo sale, darò qui una succinta descrizione.

Per preparare l' idroclorato d' ammoniaca, si distillano ossa ed altri rimasugli animali in storte di ghisa. Si raccoglie nei recipienti un liquore bruno contenente molto carbonato d' ammoniaca ed olio empireumatico; si filtra questo liquore attraverso uno strato di gesso, ridotto in polvere, dal che risulta una doppia decomposizione. Il carbonato d' ammoniaca si cambia in solfato d'ammoniaca e il solfato di calce in carbonato di calce insolubile. Questa decomposizione si opera benissimo, ad onta della poca solubilità del solfato di calce, e si comprende come offra un vero risparmio nei paesi ricchi di gesso; in quelli che non ne hanno si adopera del solfato di ferro. Nell' uno e nell' altro caso dopo la filtrazione si ottiene del solfato d' ammoniaca disciolto. Si concentra il liquore e vi si aggiunge del sal marino. Continuando la evaporazione il sal marino e il solfato d'ammoniaca si decompongono mutuamente e colla concentrazione dei liquori si raccoglie del solfato di soda che si precipita in ragione della sua minore solubilità. Resta in dissoluzione nell' acqua madre dello idroclorato d' ammoniaca. Si evapora per farlo cristallizzare: lo si purifica con nuove cristallizzazioni e lo si sublima.

Si trae pure del sale ammoniaco dalle acque che si raccolgono nella distillazione del carbon fossile per ottenere il gas da illuminare; queste acque contengono del

carbonato d'ammoniaca che si decompone direttamente per mezzo dell'acido idroclorico. Si ottiene pure a primo colpo dello idroclorato d'ammoniaca.

Si può pure preparare questo sale per mezzo dell'urina putrefatta che contiene molto carbonato d'ammoniaca proveniente dalla distruzione dell'urea.

Finalmente il sale ammoniaco si trova nello stato naturale, sia nei dintorni dei vulcani, sia nelle fessure di certe minicre di carbon fossile in combustione.

Trovasi ordinariamente in commercio sotto forma di pani emisferici, ottenuti colla sublimazione, compatti, pesanti, e che presentano una rottura fibrosa e semitrasparente. La loro bianchezza varia secondo il prezzo.

Possiede una certa flessibitità che lo fa resistere al pestello quando vuol ridursi in polvere.

La forma primitiva di questo sale è l'ottaedro. Lo si ottiene generalmente quando cristallizza per via umida, in agglomerazioni che presentano l'apparenza di barbe di penne. Colla sublimazione può condensarsi in cristalli cubici staccati. Cristallizzato nell'urina fracida lo si ottiene in cubi; nell'acqua pura si presenta sotto forma ottaedrica, quando pur questa forma sia determinabile.

Il sapore del sale ammoniaco è acre e piccante. Il suo peso specifico è di 1, 45. Si discioglie in 2, 72 d'acqua fredda e nel suo proprio peso d'acqua bollente. È deliquescente nell'aria saturata d'umidità, e solubile nell'alcool. È volatile senza decomposizione ed offre la particolarità di distillare senza provar fusione apparente.

È formato di

4. vol. acido idroclorico	455, 14	67, 67
4 vol. ammoniaca	214, 52	32, 33
	669, 66	100, 00

il che si prova facilmente mescolando sotto il mercurio volumi eguali di questi due gas. Spariscono compiutamente e dalla combinazione risulta del sale ammoniaco che si attacca alle pareti del vaso, nel quale s'è operato il miscuglio.

Il sale ammoniaco è adoperato per purgar certi metalli e massimamente il rame. Serve per la fabbricazione dei diversi sali ammoniacali puri. Per precipitare il platino si adopera la sua dissoluzione nell'acqua regia. Distillandola con calce viva si ottien l'ammoniaca. Entra nella composizione d'un ottimo loto sovente adoperato per caldaie e tubi di ferro.

3299. *Idrobromato d'ammoniaca.* Il gas acido idrobromico si unisce a volumi eguali col gas ammoniaco. Ne risulta una combinazione salina che può pure ottenersi combinando l'acido idrobromico con l'ammoniaca liquida. Si ottiene ancora decomponendo col bromio l'ammoniaca gasosa o disciolta nell'acqua.

L'idrobromato d'ammoniaca è solido e bianco. Esposto umido al contatto dell'aria si ingallisce un po' e diventa alcalino.

Cristallizza sotto forma di lunghi prismi e si sublima senza alterarsi.

Questo sale contiene.

4 vol. d'acido idrobromico	990, 80	82, 27
4 vol. ammoniaca	214, 52	17, 73
	1205, 32	100, 00

3300. *Idriodato d'ammoniaca.* Questo sale deriva dalla combinazione di volumi eguali di gas ammoniaco e di acido idriodico. Il modo più diretto di ottenerlo consiste nel mettere a contatto dell'acido idriodico liquido e dell'ammoniaca caustica ed evaporarne la dissoluzione neutra. Questo sale cristallizza in cubi ed attrae a secco la umidità dell'aria.

Abbandonata all'aria una dissoluzione concentrata di questo sale, si colora in bruno cupo e il liquido si carica di ammoniaca libera. L'idriodato d'ammoniaca discioglie inoltre, come l'ioduro di potassio, un'assai grande quantità di iodio.

Questo sale contiene:

4 vol. acido idriodico	1591, 99	88, 13
4 vol. ammoniaca	214, 52	11, 87
	1806, 51	100, 00

3301. *Idrofluati d'ammoniaca.* Il sal neutro si produce quando si distilla un misto composto di una parte di sal ammoniaco e di due e un quarto di fluoruro di sodio, tutt'a due allo stato di polvere fina. Formasi del cloruro di sodio e dell'idrofluato di ammoniaca, più volatile dell'idroclorato. Berzelius adopera per eseguire una tale operazione un crogiuolo di platino chiuso da un coperchio concavo, colla cavità piena d'acqua: questa dev'essere sostituita di mano in mano che si evapora nel corso dell'operazione.

Si riscalda pian piano e si può ottener per tal modo il sale esente di idroclorato d'ammoniaca.

L'idrofluato neutro, quando è secco, si conserva bene all'aria: quantunque solubilissimo nell'acqua non è deliquescente. Ad una più alta temperatura, entra in fusione, lascia svilupparе dell'ammoniaca e si volatilizza sotto forma di fumi bianchi densissimi che hanno la reazione acida. Corrode il vetro con grande energia.

L'idrofluato d'ammoniaca neutro e secco assorbe una certa quantità di gas ammoniaco che si sviluppa quando si scalda il nuovo prodotto.

Si prepara il sale acido, versando dell'ammoniaca diluita d'acqua nell'acido idrofluorico insino a tanto che il liquore sia neutro, ed evaporandone la dissoluzione ad un moderato calore in un vaso di platino o d'argento; una porzione dell'ammoniaca si sviluppa e si fa un sale acido che si rappiglia ad un certo grado di concentrazione in una massa cristallina granulosa. Può conservarsi all'aria secca, ma cade prestissimo in deliquescenza all'ordinaria temperatura.

3302. *Idrosolfato d'ammoniaca.* L'idrosolfato d'ammoniaca s'ottiene per via secca, ponendo in contatto a bassa temperatura il gas ammoniaco e l'acido idrosolforico disseccati. Per tale operazione bisogna far giugnere al fondo d'una boccia a larga gola circondata di ghiaccio, due tubi, dall'un de'quali si sviluppa del gas ammoniaco diseccato per mezzo della potassa caustica, e dall'altro del gas idrosolforico parimente secco. Questi due tubi attraversano il turacciolo della boccia. Un terzo tubo serve di sbocco ai gas non combinatisi e pesca nel mercurio ad impedire il reingresso dell'aria. Se vuol ottenersi dell'idrosolfato d'ammoniaco bellissimo, è necessario empire anticipatamente l'apparecchio di gas idrogeno. Da che i gas si trovano a contatto, si combinano e danno origine a cristalli trasparenti per lo più bianchi, talvolta un po'giallastri, i quali tappezzano le pareti della boccia. Se credesi terminata l'operazione, si smonta l'apparecchio e si chiude rapidamente la boccia per via d'un turacciolo smerigliato. Abbiasi cura però di evitare il contatto dell'aria e quello dell'umidità, chè il sale è avidissimo d'acqua ed è subitamente decomposto dall'ossigeno dell'aria.

Questi cristalli sono volatilissimi; nella boccia stessa cambian sovente di posto e si depongono in un luogo o in un altro secondo che il vetro è colpito da correnti d'aria più o meno calde.

Se vuol procurarsi una dissoluzione d'idrosolfato d'am-

moniaca, basta far passare dell'acido idrosolforico attraverso una dissoluzione concentrata d'ammoniaca caustica. Si ottiene per tal modo un liquido incoloro, che sviluppa un odor fortissimo d'idrogeno solforato, e frequentemente adoperato nei laboratorii come reattivo: esposto all'aria, assorbe l'ossigeno, diventa alcalino e prende un color giallo più o meno cupo, perchè una porzione di solfo essendo posta a nudo, si fa una combinazione analoga al polisolfuro di potassio.

L'idrosolfato d'ammoniaca è formato di due volumi d'acido idrosolforico e di quattro d'ammoniaca.

3303. *Liquor fumante di Boyle od idrosolfato d'ammoniaca polisolforato.* Questo corpo, che può considerarsi come un idrosolfato solforato d'ammoniaca, tenendo dell'ammoniaca in dissoluzione, si prepara distillando un misto composto d'una parte di calce, una parte di sale ammoniaco e una mezza parte di solfo. Si opera in una storta di *gres* o di vetro, alla quale si adatta una giunta che si porta in un piccolo recipiente tubulato ben secco, la cui tubulatura porta un tubo lunghissimo, che entra nel cammino per perdere il gas. Si riscalda la storta in modo da portarla quasi a rosso. Bentosto formasi un liquore giallastro, volatilissimo, che passa nella boccia, che si ha cura di accuratamente raffreddare ed ove si condensa: si indica sotto il nome di liquor fumante di Boyle.

Spande infatti vapori all'aria. In una campana piena di gas ossigeno, si comporta come nell'aria: ma fuma appena o niente in una campana piena di gas idrogeno o d'azoto. È volatilissimo ed esala un odore insopportabile d'ova marcie.

Quando vi si aggiunge circa il suo peso di solfo in fiore, e si agita il misto, il solfo si discioglie in maggior parte; il liquore imbrunisce, si addensa e perde molto della sua volatilità. Costituisce allora un idrosolfato d'ammoniaca persolforato.

La formazione del liquore di Boyle fu studiata da Gay-Lussac, che dimostrò come nella corrente dell'operazione non si sviluppi azoto, ma solo dell'ammoniaca pura e dell'idrosolfato d'ammoniaca. Il residuo consiste in cloruro ed in solfuro di calcio ed in solfato di calce, senza traccia di solfato d'iposolfito, il che non deve sorprendere, sendo sufficiente la temperatura necessaria a produrre il liquor fumante per trasformare questi ultimi sali in solfato ed in solfuro.

L' idrogeno dell'acido idrosolforico che entra nella composizione del liquido non può dunque derivare che dall'acido idroclorico del sale ammoniaco o dall'acqua che forma passando allo stato di cloruro di calcio. Si comprende di fatto poter l'acqua formata dalla combinazione di questo ultimo acido con la calce ad una bassa temperatura, reagire sul misto di solfo e di calce, e produr del solfato di calce e dell'acido idrosolforico. Si può quindi sostituire l'idroclorato d'ammoniaca con tutt'altro sale d'ammoniaca purchè sia idratato, o purchè se non lo è vi si faccia intervenire l'azione dell'acqua. Si ottiene sempre un liquor identico col liquido fumante di Boyle.

Nell'incertezza in cui giace ancora la teoria dei sali ammoniacali, non bisogna trascurare alcun mezzo di rischiararla. Sarebbe dunque interessantissimo il tentare una analisi del liquore di Boyle, perchè non conosciamo la natura precisa di questo prodotto.

Questo liquido ha goduto di qualche celebrità, come inchiostro simpatico. Scrivendo con una dissoluzione di acetato di piombo, si producono caratteri incolori che si fanno neri in pochi istanti esposti in un vaso ove siansi alcune goccie del liquore di Boyle. Questo si spande in vapore nel vase e reagisce sul sale di piombo collo idrogeno solforato che contiene.

3304. *Clorato d'ammoniaca.* Si possono adoperare diversi processi per ottenerlo. Il migliore consiste a mescolar del clorato di potassa in polvere fina con una dissoluzione di fluosilicato d'ammoniaca. Vi si aggiunge il clorato a piccole porzioni, fino a che più non si formi fluosilicato di potassa. Si possono ancora pesare e mischiare i sali secchi nelle necessarie proporzioni perchè reciprocamente si decompongano, poi aggiunger dell'acqua ed evaporare la dissoluzione ad un lene calore.

Si ottiene anche il clorato d'ammoniaca saturando dell'acido clorico con una dissoluzione di carbonato d'ammoniaca. Bisogna lentissimamente evaporare il liquore, purchè non si volatilizzi d'ammoniaca.

Questo sale cristallizza in aghi sottili, solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. Il suo sapore è estremamente piccante. Si sublima ad una temperatura che eccede appena 100°. Fulmina sur un corpo caldo alla maniera del nitrato d'ammoniaca, ma con fiamma rossa e ad una temperatura che sembra meno elevata. La decomposizione di questo sale tende a produrre dell'acqua, del

cloro e del deutôssido d' azoto. Sottoposto poco a poco all'azione del fuoco in una storta, si decompone subitamente ad una certa epoca e somministra un vapor rutilante che a detta di Vauquelin non consiste in acido nitroso: questo vapore disciolto nell' acqua colla agitazione, gli ha lasciato un residuo di gas azoto misto ad una piccola quantità di gas ossigeno o di protossido d' azoto. È evidente che questa decomposizione vuol essere di nuovo studiata.

Questo sale contiene

1. at. acido clorico	942, 65	73, 47
1 at. ammoniaca	214, 52	17, 68
2 at. acqua	112, 50	8, 85
	1269, 67	100, 00

Iodato d'ammoniaca. Si ottiene questo sale saturando coll'ammoniaca l'acido iodico, o, ciò che vuol dir lo stesso, la dissoluzione del percloruro d'iodio. Si presenta sotto forma di piccoli cristalli granulosi che detonano con sibilo, e mandano una debole luce violetta e dei vapori d' iodio quando si proiettano su carboni ardenti o sur un corpo caldo; fa esplosione, riscaldato in un tubo di vetro.

Bromato d'ammoniaca. Questo sale non fu studiato.

3305. *Solfato d' ammoniaca.* Il solfato neutro si prepara in grande per la fabbricazione del sale ammoniaco. Lo si ottiene, sia saturando coll'acido solforico il liquido ammoniacale raccolto nella distillazione delle materie animali, sia facendo passare questo medesimo liquido attraverso dei filtri di solfato di calce. Nell' un caso e nell'altro si ottiene dell'acqua carica di solfato d'ammoniaca. Si concentra e si fa cristallizzare quest'acqua che somministra del solfato d'ammoniaca gregio, sporco di una certa quantità d'olio empireumatico proveniente dalla distillazione. Si disecca fortemente questo sale per volatilizzare una parte dell'olio empireumatico e rendere l'altra meno solubile carbonizzandola.

Se il calore è convenientemente diretto non si altera il solfato e non rimane la menoma quantità di materia oleosa solubile: sicchè disciogliendo questo solfato torrefatto e filtrando il liquore, la dissoluzione è incolora e

somministra con una sufficiente concentrazione del solfato d'ammoniaca puro. Questo sale contiene:

1 at. acido solforico	501, 16	60, 52
1 at. ammoniaca	214, 52	25, 90
2 at. acqua	112, 50	13, 58
	828, 18	100, 00

Il solfato d'ammoniaca cristallizza sotto forma di prismi a sei facce terminati da piramidi pure a sei facce. È solubile in due parti di acqua fredda ed un' di acqua bollente. Ha un sapor amaro piccantissimo. Non è alterato dall'aria alla ordinaria temperatura, ma esposto ad un'aria calda sfiora. Sotto la influenza d' una più alta temperatura, perde una parte della sua ammoniaca e passa allo stato di solfato acido. Riscaldando di più, si sviluppa dell' azoto, dell'acqua, e si produce del solfato che si evapora e si condensa sotto forma d' un fumo bianco. È verosimile che in tale decomposizione si formi una materia analoga a quella che descriveremo più sotto col nome di solfamido.

Il solfato d'ammoniaca è talvolta adoperato per sostituire il sale ammoniaco nella preparazione dell' ammoniaca liquida e del sottocarbonato di ammoniaca.

Si combina col solfato d'allumina e forma allora uno degli allumi usati in commercio.

Bisolfato d'ammoniaca. Questo sale è deliquescente e solubile nel suo peso d' acqua. Possiede un sapor acre ed acido. Quando lo si discioglie nell'acqua e si neutralizza la sua dissoluzione con la potassa e la soda, si ottengono sali doppii che cristallizzano e depongono colla calcinazione un sal acido di potassa o di soda.

Solfamido o solfato d'ammoniaca anidro.

3306. Questo corpo che fu scoperto e recentemente studiato da Enrico Rose, preparasi facendo passare del gas ammoniaco secco in un vase contenente l'acido solforico anidro. È necessario andar raffreddando il vase, e che l'acido solforico vi sia depositato in istrati sottili. Il solfamido che si forma inviluppa difatto le gocciole troppo grosse d' acido solforico anidro, e non permette più all' ammoniaca di penetrarle. Si forma allora talvolta un prodotto acido che offre l'aspetto del vetro o della gomma arabica. È necessario stritolare rapidamente questo corpo in un mortaio d' agata e sottometterlo di nuovo all'azione del gas ammoniaco secco, se si cerca ottenere un prodotto neutro.

Questo prodotto, che io chiamo solfamido, possiede l'aspetto d'una polvere bianca leggiera. Se non contiene eccesso d'acido non attira l'umidità dell'aria e non si decompone; in quella vece attira l'umidità, cade in deliquescenza e si decompone del tutto, quando contiene un eccesso d'acido notabile.

Il solfamido si discioglie facilissimamente nell'acqua fredda; la sua soluzione possiede una reazione neutra o debolmente alcalina, ed un sapore amaro come quello del solfato d'ammoniaca idratato ordinario.

Il solfamido, come il solfato idratato, è insolubile nell'alcool; si può anche lasciarlo a contatto per qualche tempo con questo dissolvente senza che subisca alterazione.

Se si aggiunge alla soluzione del solfamido, anche a freddo, una soluzione di potassa, si fa uno sviluppo d'ammoniaca. Il carbonato di potassa disciolto produce il medesimo effetto. Pure se si pesta con del carbonato di barite o di calce ben secca, nessuno sviluppo d'ammoniaca si manifesta come accade col solfato idratato: per ottenere uno sviluppo bisogna bagnare il misto.

Se si versa dell'acido solforico concentrato sul sulfamido, non si sviluppa acido solforoso: se si tratta coll'acido solforico in eccesso, ad un lene calore, si discioglie, ma con difficoltà e si precipita di nuovo del liquore dopo il suo raffreddamento.

Il solfamido si decompone col fuoco nello stesso modo del solfato ordinario: fonde e si trasforma primamente in solfato acido, poi dà del solfato o del solfito che cristallizzano al collo della storta; in pari tempo si sviluppa dell'ammoniaca.

Quantunque questo corpo per la sua solubilità nell'acqua, la sua maniera di operare nell'alcool rassomigli molto al solfato d'ammoniaca idratata, ne differisce però in molti casi, sicchè non si può annoverarlo fra i sali e si è costretti a considerarlo come corpo a parte.

Se si mescola una soluzione di solfamido con una soluzione d'un sal di barite, si forma un precipitato di solfato di barite, è vero; ma questo precipitato, anche dopo un riposo ed una ebollizione prolungati, non rappresenta mai la quantità d'acido solforico adoperato per formare il solfamido.

I sali di calce e di stronziana operano in modo ancor più pronunciato e che permette di facilmente distinguerli dal solfato d'ammoniaca comune.

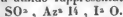
Se in una dissoluzione concentrata di solfamido si versa una soluzione di clornro di stronzio, non si fa alcun precipitato, mentre il solfato d'ammoniaca a pari circostanze dà subitamente un abbondante precipitato di solfato di stronziana. Una dissoluzione di cloruro di calcio si comporta nel modo stesso.

Facendo bollire questi liquori, si turbano; ma per ottenere tntto l'acido solforico del solfamido, allo stato di solfato di stronziana o di calce, bisogna evaporare il misto a siccità, trattare il residuo coll' acido idroclorico e disseccarlo di nuovo.

Il solfamido può essere conservato lungo tempo in dissoluzione nell'acqua; si può anche farlo cristallizzare, senza che subisca alterazione. Somministra cristalli composti d'aghi o di fogliette differentissime di cristalli che danno il solfato d'ammoniaca.

Questo corpo a rigore pnò essere sotto dne aspetti considerato. Si può benissimo vedervi una semplice combinazione d'acido solforico e d'ammoniaca (SO^3 , $Az^2 I^6$), e allora la sna dissoluzione nell'acqua sarebbe una semplice isomerica modificazione della dissoluzione acquea del solfato d'ammoniaca ordinario.

Pure un'analogia evidente conduce a considerarlo siccome un corpo della famiglia degli amidi che sarebbe rispetto al solfato d'ammoniaca idratato quel che l'ossamido all' ossalato d'ammouiaca. Bisogna però notare che questo nuovo amido contiene dell' acqua, ma si sa che la presenza dell'acqna non rende impossibile l' esistenza di questi composti; mi pare opportuno considerare questo corpo siccome un amido rappresentato dalla formola:

$$SO^2 , Az^2 I^4 , I^2 O.$$

3307. *Iposolfato d'ammoniaca.* Si prepara decomponendo l' iposolfato di magnesia coll' idrosolfato d'ammoniaca. Cristallizza in prismi solubilissimi nell' acqna ed inalterabili all'aria. Questi cristalli si disciolgono a 16° in 0, 79 parti d'acqua.

Solfito d'ammoniaca. Possiede un sapor forte, piccante. Esposto all'aria assorbe una certa quantità d' ossigeno e passa rapidamente allo stato di solfato d' ammoniaca. Questa trasformazione si opera pure con eguale prestezza, quando è disciolto nell'acqua. Riscaldato fuor del contatto dell' aria in un vaso distillatorio, si decompone in acqua, ammoniaca e solfito acido che si attacca al collo del vaso. Studiando i risultamenti di tale reazione è probabile si troverebbe ne'suoi prodotti una certa

porzione di sulfimido. Questo sale si discioglie nel suo peso d'acqua fredda ed in una più piccola quantità d'acqua bollente. Disciogliendosi produce un freddo molto considerevole.

Lo si prepara facendo passare del gas acido solforoso, in una dissoluzione di ammoniaca caustica.

Solfimido o solfito d'ammoniaca anidro.

3308. Devonsi le prime nozioni su questo corpo a Doebereiner, che l'ottenne sotto forma d'una massa solida, d'un bruno chiaro, che gli parve convertirsi in solfito d'ammoniaca incoloro, appena lo si ponesse in presenza dell'acqua.

Enrico Rose ha non ha molto sottoposto questo corpo ad un attento esame.

Combinando l'acido solforoso e l'ammoniaca secca si ottiene una massa untuosa d'un rosso traente al giallo. Quando si adopera l'ammoniaca in eccesso, si depone sulle pareti del vaso sotto forma di stellati cristalli che si producono specialmente sotto l'influenza di certo raffreddamento.

Questi cristalli hanno la composizione d'un solfito d'ammoniaca neutro (SO^2 , $Az^2 I^6$). Non si forma mai prodotto basico nell'operazione; ma quando si adopera un grande eccesso di gas solforoso si può ottenere una combinazione acida che in quel caso deriva dalla unione di volumi eguali di due gas, come indica la tabelletta seguente delle esperienze del signor Rose.

28 vol. ammon. assorb.	26 vol. ac. solfor.
28	25, 4
19	18, 5
20, 4	19, 2
17, 6	15, 6
16, 8	16, 7

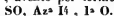
Sparisce dunque sempre un po' meno d'acido solforoso che di ammoniaca, il che si accorda con le esperienze di Gay-Lussac, le quali provarono come l'acido solforoso sia in uno stato di condensazione un po' più forte che non gli altri gas. E però siccome 100 vol. d'ossigeno non ne producono che 96 d'acido solforoso devesi conchiudere che 96 volumi d'acido solforoso ne condenseranno 100 d'ammoniaca, come vedesi nelle esperienze del sig. Rose.

Il prodotto acido formato da volumi eguali dei due gas fu poco esaminato. Rose portò tutta la sua attenzione sul prodotto neutro derivante da due volumi di

dissoluzione recente di solfimido, un odor d'ammoniaca. Se si satura quindi il liquore, coll'acido idroclorico, sviluppasi in capo a qualche tempo dell'acido solforoso e si deposita del solfo. Una debole dissoluzione mista con un eccesso d'idrato di potassa e sottoposto ad una ebollizione prolungata, sino a che l'odor d'ammoniaca cessa di farsi sentire, dà, al contrario, dell'acido solforoso, senza deposito di solfo quando lo si satura dopo il suo raffreddamento con l'acido idroclorico.

Si vede che il solfimido distinguesi essenzialmente dai solfiti ordinarii in ciò che disciolto nell'acqua, si decompone lentamente se si abbandona a sè stesso, o rapidamente sotto l'influenza di certi reattivi in acido solforico ed acido iposolforoso.

Tale combinazione deve dunque essere considerata come un amido idratato, avente per formola

$$SO, Az^2 I^4, I^2 O.$$

3309. *Nitrato d'ammoniaca*. Questo sale era conosciuto dagli antichi chimici sotto il nome di *nitrum flammans*. Possiede un sapor acre piccantissimo; è leggermente deliquescente, solubile in 2 parti d'acqua a 15°, e in meno di una parte d'acqua bollente. Cristallizza in lunghi prismi a sei facce, trasparenti, di grande splendore, quando si evapora bel bello la sua dissoluzione e la si lascia raffreddare lentamente. Se al contrario, l'evaporazione è rapida, si ottiene una cristallizzazione in lunghi aghi flessibili. Esposto al fuoco, prova la fusione acquea e diventa opaca. Riscaldata più fortemente verso i 200° si decompone in acqua e in protossido d'azoto; per mezzo di questo sale si prepara l'ultimo gas. Se il fuoco non è regolatissimo, la decomposizione s'opera troppo rapidamente, e si fa del nitrito d'ammoniaca e del deutossido d'azoto, che si trova misto col protossido prodotto. Proiettato in un crogiuolo rosso, s'infiamma subitamente, e dà allora i prodotti ordinarii della decomposizione dei nitrati.

Si prepara direttamente per mezzo dell'ammoniaca caustica o carbonata e dell'acido nitrico indebolito.

Quando si prende del nitrato d'ammoniaca ben cristallizzato e si espone ad una temperatura di circa 150°, somministra una massa bianca compatta che verso questa temperatura lentamente si sublima. Si pensava un tempo che questo sublimato altro non fosse che lo stesso nitrato d'ammoniaca, ma tutto porta a credere che con-

tenga del nitramido, il che deve indurre a studiarlo con molta cura.

Questo sale contiene:

1 at. acido nitrico	67, 50
1 at. ammoniaca	21, 25
2 at. acqua	11, 35
	100, 00

Nitrito d'ammoniaca. Stando a Laurent, l'acido nitroso si combina con l'ammoniaca secco; ma il prodotto par analogo agli amidi.

Iponitrito d'ammoniaca. Si ottiene trattando l'iponitrito di piombo col solfato d'ammoniaca. La menoma elevazione di temperatura lo decompone, si sviluppa dell'azoto con effervescenza, e la dissoluzione salina rimane neutra: si forma del nitrato d'ammoniaca. Facendo cristallizzare il sale spontaneamente in aria secca; si ottiene una massa salina fusibile e decomponibile coll'azione del fuoco in un misto d'azoto, di protossido d'azoto e d'acqua.

3310. *Fosfati d'ammoniaca.* Non si è studiata l'azione dell'acido fosforico anidro sull'ammoniaca; si forma senza dubbio un amido.

L'acido idratato produce sali ordinarii. Il sale neutro cristallizza in prismi a sei faccie. Non lo si ottiene in cristalli ben netti che con una evaporazione spontanea. Possiede un sapor piccante ed esercita una reazione alcalina sul sciroppo di violette. È solubilissimo nell'acqua e sfiora all'aria. Esposto al fuoco si decompone in ammoniaca, che sviluppasi, ed in acido fosforico che rimane sotto forma d'un vetro fuso.

Quando si fa bollire in una dissoluzione concentrata di questo sale una stoffa qualunque che si asciuga, poi si espone alla azione del fuoco, non possiede più la proprietà d'infiammarsi. L'acido fosforico che si produce e che ricopre il tessuto, lo difende dalla azione dell'aria. Molti sali possiedono questa proprietà ma ad un grado molto minore del fosfato d'ammoniaca.

Questo sale contiene.

1 at. ac. fosforico	892, 3	44, 13
2 at. ammoniaca	429, 0	25, 57
6 at. acqua	337, 5	20, 30
	1658, 8	100, 00

Bifosfato d'ammoniaca. Lo si prepara saturando d'ammoniaca il fosfato acido di calce ottenuto trattando le

ossa calcinate coll'acido solforico diluito. Si filtra il liquore per separare il fosfato neutro di calce che si precipita, e lo si concentra.

Si ottengono cristalli voluminosi solubili in cinque parti d'acqua fredda ed in una più piccola quantità di acqua bollente. Sottoposto ad una temperatura alta, questo sale lascia sviluppare la sua ammoniaca e si ottiene dell'acido fosforico vitreo. Tale decomposizione costituisce anche uno dei processi adoperati per la preparazione di questo acido.

Questo sale contiene :

1 at. acido fosforico	892, 3	62, 07
1 at. ammoniaca	214, 5	14, 55
6 at. acqua	337, 5	23, 28
	1444, 3	100, 00

Si ottiene un fosfato d'ammoniaca basico versando dell'ammoniaca caustico in una dissoluzione di solfato neutro o acido d'ammoniaca. Questo corpo è pochissimo solubile nell'acqua e si precipita sotto la forma d'una densa pasta. All' aria libera perde il suo eccesso d' ammoniaca e si trasforma in fosfato neutro.

Fosfito d' ammoniaca. È un sale deliquesceute; solubile in due parti d' acqua fredda e in una quantità meno considerevole d' acqua bolleute.

Coll' azione del calorico si trasforma in ammoniaca ed acido fosforoso, che si decompone a sua volta, in idrogeno fosforato ed acido fosforico.

3311. *Arseniati d'ammoniaca*. Il sal neutro si separa versando un eccesso di ammoniaca in una dissoluzione d'acido arsenico, sino a che si formi un precipitato: si filtra il liquore che, colla evaporazione spontanea, dà cristalli voluminosi, la cui forma è il prisma obliquo a base romboidale. Questo sale inverdisce il sciroppo di viole. Esposto all'aria quando è cristallizzato, sfiora e si trasforma in arseniato acido.

Contiene

1 at. acido arsenico	1440, 7	65, 4
2 at. ammoniaca	429, 0	19, 3
6 at. acqua	337, 5	15, 3
	2207, 5	100, 0

Il bi-arseniato si ottiene aggiugnendo un eccesso d'acido alla combinazione neutra. Cristallizza colla evaporazione spontanea in grossi cristalli regolari, la cui forma

primitiva è l'ottaedro a base quadrata; è inalterabile all'aria.

Contiene

1. at. acido arsenico	1440, 7	72, 4
1 at. ammoniaca	214, 4	10, 7
6 at. acqua	337, 5	16, 9
	1962, 7	100, 0

Quando si aggiunge un eccesso d'ammoniaca ai sali precedenti si fa nascere un precipitato d'arseniato basico poco solubile.

Arsenite d' ammoniaca. Quando si discioglie dell' acido arsenioso nell'ammoniaca caustica, si può ottenere una dissoluzione neutra, ma questa sendo evaporata, dà dell'acido arsenioso che cristallizza e dell'ammoniaca che si sviluppa.

3312. *Borati d'ammoniaca.* Si prepara il sal neutro, mettendo dell'acido borico in contatto con l' ammoniaca caustica in grande eccesso, lasciando evaporare la dissoluzione spontaneamente. Si ottengono cristalli d'una forma ottaedrica. Questo sale è efflorescente ed esige circa 12 parti d'acqua per disciogliersi.

Quando si satura il più esattamente possibile, l'acido borico coll' ammoniaca, senza lasciarne un eccesso, si ottiene il bi-carbonato d'ammoniaca che cristallizza in prismi trasparenti inalterabili all' aria. L'acido borico ha sì poca affinità per l'ammoniaca che questo medesimo sale reagisce alla maniera degli alcali.

Esiste un sottoborato d'ammoniaca, che si ottiene disciogliendo il borato neutro coll'aiuto del calore nell'ammoniaca concentratissima. Quando si fa passare dell' acido borico cristallizzato in un provino di gas ammoniaco, vi ha assorbimento di gas e produzione dello stesso sale. Non si è studiata l'azione dell' acido borico anidro sull'ammoniaca. Si forma senza dubbio un amido.

3313. *Carbonati d'ammoniaca. Sesqui-carbonato.* Lo si ottiene nei laboratorii riscaldando insieme in una storta di gres o di ghisa otto parti di sal ammoniaco, e 10 di creta. Bisogna che il misto sia perfettamente secco. Si scalda poco a poco la storta che si riempie a tre quarti sino a farla arrossire. Il sesqui-carbonato d' ammoniaca sviluppasi sotto forma d' un vapor bianco che si condensa nel recipiente raffreddato, ove lo si raccoglie terminata l' operazione. Si presenta sotto forma d'un sal bianco traslucido, d' una granatura cristallina e stretta. Perstac-

carlo si rompe il recipiente, e rimane nella storta del cloruro di calcio.

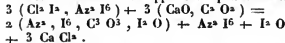
Si prepara questo sale in grande pei bisogni del commercio. Si adoperano storte di gres lutate, per operare la decomposizione. Il recipiente è un vaso di piombo formato di due pezzi, per aver facoltà di estrarre il sale senza rompere il vaso. Per mezzo d'un foro, chiuso con una caviglia, si regola benissimo l'andamento del fuoco. Quando scorgesi levando la caviglia che i gas sfuggono con forza, si diminuisce il fuoco. Nel caso contrario lo si aumenta.

Ad ottenere tutto il carbonato che l'operazione può somministrare, bisogna regolare il fuoco con precauzione e lentezza, perchè il prodotto abbia tempo di condensarsi. Bisogna inoltre adoperare materiali ben puri per evitare la necessità d'una rettificazione. Robiquet ha provato che si perde una gran parte del sale, quando lo si sublima una seconda volta, come si è obbligati a farlo per le porzioni condensate nella parte inferiore del recipiente ed impregnate di umidità.

Questo sale offre un carattere singolare su cui Pelouze ha instituite alcune esperienze. Distillato, l'acido carbonico e l'ammoniaca diventano liberi e possono esistere insieme allo stato gazoso Solo in capo ad un tempo lunghissimo la combinazione si riproduce. Questa circostanza dà ragione delle perdite discorse e della necessità di condur lentamente la prima distillazione.

Il sesquicarbonato d'ammoniaca, che si produce nelle indicate circostanze deriva da una reazione assai complicata. Si forma ad un tempo del cloruro di calcio, dell'acqua, del sesquicarbonato d'ammoniaca e dell'ammoniaca libera. Siccome il sale formato contiene esso stesso dell'acqua, quella prodotta si divide in due parti, l'una che resta libera e serve a disciogliere l'eccesso d'ammoniaca, l'altra che si unisce al sesquicarbonato.

Ecco la formola che rappresenta questa reazione

$3\,(Cl^2\,I^2,\ Az^2\,I^6) + 3\,(CaO,\ C^2\,O^2) =$
$2\,(Az^2,\ I^6,\ C^3\,O^3,\ I^2\,O) + Az^2\,I^6 + I^2\,O$
$+ 3\ Ca\,Cl^2.$

Il sesquicarbonato d'ammoniaca recentemente ottenuto contiene dunque

4 vol. ammoniaca	214, 5	28, 9
3 vol. acido carbonico	414, 8	55, 9
2 vol. vap. acqueo	112. 5	15, 2
	741. 8	100, 0

Abbandonato all'aria, questo sale perde un volume di gas ammoniaco, ne prende uno di vapor acqueo e forma così del bicarbonato comune.

Si trova dunque in commercio del bicarbonato a diversi stati, secondo che è fresco o vecchio.

Il sesquicarbonato d'ammoniaca inverdisce fortemente il sciroppo di violetto, possiede un sapor acre e piccante ed un odor d'ammoniaca pronunciatissimo. È volatilissimo, e poco a poco si vaporizza all'aria libera anche alla temperatura ordinaria: lo si caccia facilmente dalla sua dissoluzione nell'acqua, portando questa dissoluzione all' ebollizione. È solubilissima nell' acqua fredda. Ma in contatto con le diverse basi alcaline, loro abbandona il suo acido e lascia sviluppare la sua ammoniaca. Precipita i sali di calce, ma la reazione è accompagnata da uno sviluppo d'acido carbonico.

Benchè sia volatile alla temperatura dell' acqua bollente, può nondimeno ottenersi cristallizzato d' una dissoluzione calda, col raffreddamento. Basta per ciò saturare dell'acqua a 60 o 80° c. Si filtra la dissoluzione, ed ella depone raffreddandosi, un gran numero di cristalli trasparenti, granulosi, senza forma ben pronunciata. In questo stato, si vendono nelle farmacie sotto nome di sal volatile d' Inghilterra.

Il sesquicarbonato d'ammoniaca ottenuto colla sublimazione era dagli antichi chimici indicato sotto nome d'alcali volatile concreto.

3314. *Bicarbonato d' ammoniaca.* Si prepara questo sale, facendo passare una corrente di gas acido carbonico in una dissoluzione d'ammoniaca caustica o di sesquicarbonato d'ammoniaca. Si può anche ottenerlo abbandonando all'aria quest'ultimo sale: perde una parte della sua ammoniaca e si converte in bi-carbonato.

Il bi-carbonato d'ammoniaca è meno solubile nell'acqua del sesquicarbonato; si discioglie in 8 parti d'acqua fredda e in una più piccola quantità d'acqua calda, dalla quale si separa col raffreddamento. Il suo sapore e le sue reazioni non sono alcaline. Non possiede odor ammoniacale. Riscaldando la sua dissoluzione, una parte del suo acido carbonico si sviluppa e lo stesso sale si volatilizza poscia, ma ricondotto allo stato di sesqui-carbonato.

Quando si mette il bi-carbonato d'ammoniaca in contatto con un sale solubile, ne risulta uno sviluppo di gas acido carbonico e un precipitato di carbonato.

Il bi-carbonato d'ammoniaca contiene

4 vol. ammoniaca	214, 5	21, 6
4 vol. acido carbonico	553, o	35, 8
4 vol. vapor acqueo	225, o	22, 6
	992, 5	100, o

Questo sale fu talvolta adoperato come reattivo.

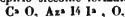
3315. *Sottocarbonato d' ammoniaca.* Mescolando un volume di gas acido carbonico secco e due di gas ammoniaco parimente secco, l'assorbimento del gas è tardo ma compiuto, e si ottiene un prodotto solido bianco che cristallizza su le pareti del vaso. Ponendo un eccesso dell'uno o dell' altro gas, l'assorbimento si fa sempre nei rapporti medesimi, purchè i gas sieno perfettamente secchi. Quando i gas sono umidi si può ottenere il maggior assorbimento di gas acido carbonico e si produce allora del sesquicarbonato ed anche del bi-carbonato d'ammoniaca.

Quando si tratta coll' acqua il sottocarbonato d' ammoniaca, lo si trasforma in sesquicarbonato.

V'ha molta ragione a credere che questo preteso sale altro non sia che un amido, e che invece di rappresentarlo colla formola

$$C^2 O^2 , Az^2 I^6 ,$$

bisognerebbe concepirlo siccome formato di

$$C^2 O, Az^2 I^4 I^2 , O,$$

nel qual caso rappresenterebbe dell'urea idratata. Nulla v' ha che sia più degno certamente d' attenzione che lo studio di questo singolare composto, il solo fra quelli che forma l'ammoniaca con gli acidi ossigenati secchi, che offra assai bene i caratteri d' un sale purchè non abbia potuto ingannarsi; tutto dà argomento a credere che l'opinione ammessa sin qui su la sua natura sia erronea.

3316. L'ammoniaca forma combinazioni poco interessanti con molti altri acidi. Abbiamo già studiate quelle che meritano certa attenzione, in ciò che risguarda gli acidi organici, occupandoci di ciascuno di essi. Ne rimane a far parola d' una serie di composti stati riconosciuti da Davy, e che Rose non ha molto ha diligentemente e con buon esito studiati; tali sono i prodotti formati dall'ammoniaca combinata con diversi cloruri metallici o no.

Il gas ammoniaco secco, opera vivamente sul protocloruro di fosforo. Si produce molto calore e si ottiene una materia dura bianca, pulverulenta, che presenta in certi luoghi macchie brunastre. Rose le attribuisce a del

fosforo che si fa libero collo innalzamento di temperatura prodotto. Facendo lentissimamente passar l'ammoniaca sul cloruro di potassio, e raffreddandolo per mezzo d'un misto frigorifero, il clorofosforo d'ammoniaca ottenuto è perfettamente bianco e senza macchie brune.

Questo composto, quando è assai bianco, si discioglie lentamente nell'acqua, ma in totalità. La sua composizione è tale che pigliando dell'acqua dà del fosfito neutro e dell' idroclorato d' ammoniaca. Contiene dunque $FCl^3 + 5\ Az\ I^3$.

Per via di questo composto Rose ha recentemente ottenuto l'azoturo di fosforo. Ad ottenere questo corpo notevole, si fa arrossare del clorofosforo d' ammoniaca recentemente preparato, avendo cura d' impedire ogni accesso all' aria. Vi si riesce collocando la sostanza in un tubo di vetro poco fusibile d' un diametro sufficientemente grande. Lo si riscalda con cautela sopra un buon fuoco di carbone, mentre si fa passare una corrente d'acido carbonico disseccato su del cloruro di calcio. Bisogna spingere l'operazione in sino a che più non si sviluppino vapori d' idroclorato d'ammoniaca.

Il residuo che si ottiene è azoturo di fosforo puro, formato di un atomo fosforo e 2 atomi azoto.

Credo dover qui indicare alcune proprietà di questo corpo. Si presenta sotto forma d'una polvere leggerissima, fissa infusibile ed inalterabile al fuoco, quando si impedisce l'accesso all'aria. Riscaldato all'aria si forma dell'acido fosforico. È insolubile nell'acqua e in presso che tutti gli acidi. L'acido nitrico fumante e l'acido solforico concentrato lo trasformano in acido fosforico. Resiste all'azione degli altri acidi e a quella pure delle dissoluzioni alcaline concentrate. Misto coll' idrato di potassa fuso si decompone facilmente, si sviluppa molta ammoniaca e si produce del fosfato di potassa.

L'idrogeno, ad una temperatura rossa, opera in modo notevolissimo su questa materia: la decompone producendo dell'ammoniaca e mette il fosforo in libertà.

Il percloruro di fosforo, al par del protocloruro, assorbe rapidamente il gas ammoniaco secco; ma la combinazione che forma è meno stabile della precedente e le quantità d' ammoniaca assorbite variano inoltre di molto; la composizione del corpo definito non è ancor conosciuta.

3317. Tra i composti formati dai cloruri metallici ci appagheremo di menzionare i seguenti.

Il percloruro di stagno, unendosi all'ammoniaca, forma

immediatamente e con calore un composto che a detta di Rose contiene:

Percloruro di stagno	86, 73
Ammoniaca	13, 27
	100, 00

Si può distillarlo nel gas idrogeno: perde soltanto un po' d'ammoniaca libera che si sviluppa. L'acqua nol decompone.

Il gas ammoniaco secco reagisce fortemente sul percloruro d'antimonio; sviluppasi molto calore. La sostanza che ne deriva non è deliquescente: sottoposta all'azione d'un calor moderato, si fa bianca senza alterarsi: un più alto grado di calore la sublima, senza che vi sia sviluppo d'ammoniaca o di gas idroclorico: la materia sublimata conserva il suo color bianco.

Dirigendo una corrente di gas ammoniaco secco su del cloruro d'alluminio, non si scorge sulle prime alcuna azione sensibile; ben tosto però la materia si riscalda moltissimo, e si ottiene un prodotto solido che può distillarsi senza che rimanga residuo; ma si sviluppa un po'd'ammoniaca. Questa sostanza distillata in una corrente d'idrogeno, contiene, stando a Rose

Cloruro d'alluminio	87, 00
Ammoniaca	13, 00
	100, 00

Il composto non distillato contiene 75, 30 di cloruro d'alluminio.

Il percloruro di ferro assorbe lentamente il gas ammoniaco e con lui si combina. La sostanza che deriva da questa combinazione rassomiglia al percloruro medesimo: assorbe più lentamente che quest'ultimo l'umidità dell'aria. Si discioglie nell'acqua colorandola in bruno cupo. Contiene

Percloruro di ferro	90, 34
Ammoniaca	9, 66
	100, 00

Esposta ad una temperatura elevata, questa sostanza si volatilizza in parte senza decomporsi; un'altra parte si converte in protocloruro. Non si produce ferro metallico.

Trattando il percloruro di titano col gas ammoniaco secco, si ottiene una sostanza bruna e solida che attira

l'umidità e diventa bianca. Riscaldando questo composto si ottiene del titano metallico: si sublima una materia giallastra, si sviluppa in pari tempo dell'acido idroclorico e talvolta pure dell'ammoniaca, se il composto ne è saturato.

3318. L'ammoniaca è ancora assorbita dai cloruri di silicio, di zirconio, d'arsenico, di nicolo, d'argento, e probabilmente da altri cloruri: ne risultano combinazioni della stessa natura di quelle di cui s'è parlato, ma le loro proporzioni non furono determinate. Ricordisi che riscaldando in un tubo chiuso il cloruro d'argento secco saturato di gas ammoniaco, Faraday è giunto a liquefar questo gas. Questo cloruro a freddo ne assorbe grandi quantità che abbandona ad un lene calore.

Gli importanti risultamenti ottenuti da Rose studiando l'azione della ammoniaca sul protocloruro di fosforo devono indurre ad esaminare più attentamente i composti metallici di cui s'è parlato. Non potrebbero offrir modo di procurarci azoturi metallici definiti?

Non sarebbe meno interessante di studiar l'azione dell'ammoniaca sui bromuri, ioduri e solfuri corrispondenti. In certi casi forse ove i cloruri ammoniacali subirebbero azioni distruttive, i composti formati dall'iodio, a cagion d'esempio, si comporterebbero meglio, l'affinità di questo corpo per l'idrogeno e la sua tendenza a decompor l'ammoniaca sendo minori.

CAPITOLO XIX.

ALCALI ORGANICI E LORO COMBINAZIONI.

3319. Sotto nome d'alcali vegetabili, d'alcali organici, d'alcaloidi, si indica una classe di composti contenenti in generale del carbonio, dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'azoto. La loro scoperta, che rimonta ai primi anni di questo secolo, non ha preso qualche importanza se non verso il 1816, epoca nella quale l'esistenza della morfina, uno de' più importanti fra essi, fu posta fuor di dubbio da Sertuerner. Il suo primo lavoro, pubblicato nel 1805, se ne stette ignorato, sino a che una seconda memoria, che pubblicò dieci anni dopo, determinò su questo nuovo corpo la generale attenzione. Riconosciutane appena l'esistenza, Pelletier e Caventou, con una serie di Memorie fecero conoscere basi analoghe nel numero delle quali trovasi la chinina di cui la terapeutica seppe trar tanto profitto.

Le basi organiche son tutte dotate di tal azione energica sull' economia animale, che ne forma veleni e medicamenti eroici. Per lo che in tutti i vegetabili notevoli per azion fisiologica si cercò di siffatte basi, in molti rinvenute. E però il numero di questi corpi non sarà forse minore un giorno di quello degli acidi organici.

Le basi organiche reagiscono sui colori vegetabili alla maniera degli alcali, il che non permette confonderle coi carburi d' idrogeno basici, di cui abbiamo precedentemente parlato. Inverdiscono tutte il sciroppo di viole e saturano gli acidi più energici colla semplice mistura, e senza che sia necessario ricorrere alle precauzioni adoperate nella formazione degli eteri. I sali che formano si comportano come i sali comuni e obbediscono immediatamente all' azione dei reattivi proprii a svilupparvi l'acido o la base.

In generale gli alcali organici sono solidi ma potrebbero darsene di liquidi. Sono inodori e fissi, pure la cinconina, la daturina, la ginsquiamina l'atropina e la nicolina sembrano volatili ad un' alta temperatura. Anche nella cicuta si è notato l'esistenza d' un alcali che sarebbe odoroso e volatile alla ordinaria temperatura.

Quelli che più si conoscono sono amari od acri d'un modo intensissimo. Sono più densi dell'acqua e cristallizzabili con maggiore o minore facilità.

Sottoposti alla distillazione, i fissi generalmente si decompongono in un prodotto bituminoso abbondante, accompagnato da un po' di liquore acqueo empireumatico ed ammoniacale. Si sviluppa poco gas.

Riscaldate al contatto dell' aria, tutte queste basi possono infiammarvisi ed ardono allora alla maniera delle resine con fiamma fuliginosa.

3320. Le basi organiche non si alterano all'aria, sia allo stato secco, sia all'umido.

Il cloro, il bromio e l'iodio operano su di esse energicamente, perchè le disciolgono e le modificano. Ma non furono studiati i prodotti di questa reazione. Donnè s' è occupato dell' effetto colorante del vapore di bromio, o d' iodio su questi corpi. In generale prendono tinte gialle o brune, colorate, sotto d' una campana accanto ad una capsula che contiene del bromio o dell' iodio. La quale reazione non può giovare a distinguerli tra loro. Il solfo non si altera e non contrae nemmeno azione alcuna con essi.

Tra queste basi le più conosciute sono più solubili

nell'acqua. Ma è questo senza dubbio un carattere poco generale, perchè si vedrà cogli usati procedimenti d'estrazione che i meno solubili han dovuto presentarsi pei primi agli osservatori. Già alcuni se ne conoscono che disciolgonsi di leggieri nell'acqua, e tutto dà argomento a credere che altri se ne scopriranno più solubili ancora.

L'alcool li discioglie facilissimamente a caldo, e ne abbandona col raffreddamento una parte sotto forma di cristalli più o meno determinabili.

Queste basi sendo solubili devono anteporsi agli ossidi metallici insolubili relativamente alla tendenza d'unirsi agli acidi. Ma cedono alle basi della prima sezione, all'ammoniaca ed alla magnesia. Questi ultimi corpi sono adunque adoperati per decomporre i sali che formano e per isolarli.

Tutti i loro sali sono decomposti dalla pila. Come per l'ordinario, l'acido si porta al polo positivo e la base al negativo.

I solfati, nitrati, idroclorati, acetati sono generalmente solubili nell'acqua. I tartrati, ossalati e gallati sono sovente insolubili, ma si disciolgono quasi sempre coll'aiuto d'un eccesso d'acido.

L'acido iodico forma con quasi tutti questi alcali sottosali solubili e sali neutri insolubili, segnatamente nell'alcool. Serullas indica questo acido, siccome un buon mezzo per precipitare le più leggere tracce in queste basi in una dissoluzione alcoolica, anche quando sono allo stato di sali. Una dissoluzione alcoolica d'acido iodico precipita egualmente i sali disciolti nell'acqua. La morfina si comporta d'un modo speciale; decompone l'acido iodico e mette l'iodio allo scoperto. Il concino forma con queste basi composti che sono sovente insolubili; quasi tutti i loro sali sono precipitati dalla noce di galla; ma il precipitato si ridiscioglie in un eccesso d'acido, od anche di alcool.

Se in una dissoluzione d'un idroclorato a base organica si versa una soluzione diluita di bicloruro di mercurio, formasi, a detta di Caillot un precipitato bianco quagliato, che l'agitazione rende abbondantissimo. Questo precipitato è in generale leggermente solubile nell'acqua e nell'alcool. È incristallizzabile, e inalterabile all'aria. Il suo sapore ricorda quello del bicloruro di mercurio, e quello dell'idroclorato adoperato. È un composto di bicloruro, di mercurio e di idroclorato di di base adoperata. Gli idriodati a base organica for-

mano somiglianti combinazioni coll' ioduro rosso di mercurio.

Da ciò vedesi che i sali si comportano come l' idroclorato o l' idriodato di ammoniaca.

3321. In generale, le basi organiche non si incontrano libere nei vegetabili, ma combinate ad acidi più o meno possenti che le saturano. Prediligono certe famiglie di piante, e sovente la stessa base trovasi in parecchie speccie dello stesso genere. Si può dire che non s' incontrano in alcun organo di speciale maniera, benchè tutto faccia credere non siano deposte in modo indifferente nel tessuto vegetale.

Nulla di più facile che l'estrazione delle basi insolubili, poichè basta in generale trattar la sostanza vegetale con un' acqua acidulata per mezzo dell' acido idroclorico. Dopo una conveniente ebollizione si filtra il liquore che contiene l'alcali disciolto coll' eccesso d'acido, e si neutralizza questo per mezzo dell' ammoniaca, della calce e della magnesia. L'alcali, posto in libertà, si precipita in fiocchi che si purificano.

Ma se l'alcali è esso stesso solubile, questo metodo non può adoperarsi, e bisogna ricorrere a varii procedimenti che verranno esposti per cadaun caso particolare.

3322. La composizione di queste basi è divenuta in questi ultimi tempi argomento delle esperienze dei diversi chimici. Le nozioni che si possedono a tale proposito loro assegnano le formole seguenti.

Cinconina	$C^{40}\ I^{22}\ Az^{2}\ O$
Chinina	$C^{40}\ I^{24}\ Az^{2}\ O^{2} + I^{4}\ O^{2}$
Aricina	$C^{40}\ I^{24}\ Az^{2}\ O^{3}$
Stricnina	$C^{60}\ I^{32}\ Az^{2}\ O^{3}$
Brucina	$C^{64}\ I^{36}\ Az^{2}\ O^{6} + I^{12}\ O^{6}$
Morfina	$C^{68}\ I^{36}\ Az^{2}\ O^{6} + I^{4}\ O^{2}$
Codeina	$C^{62}\ I^{40}\ Az^{2}\ O^{5} + I^{4}\ O^{2}$
Narcotina	$C^{80}\ I^{40}\ Az^{2}\ O^{12}$
Narceina	$C^{64}\ I^{48}\ Az^{2}\ O^{16}$
Delfina	$C^{54}\ I^{38}\ Az^{2}\ O^{2}$
Veratrina	$C^{68}\ I^{43}\ Az^{2}\ O^{6}$

È facile vedere come queste basi abbiano tutte un peso atomistico considerevole, e quindi una debole capacità di saturazione.

Può notarsi come la quantità d' ossigeno che contengono non abbia alcun rapporto colla loro capacità di saturazione e non prendano, per formar sali neutri, quantità d'acido proporzionali al loro ossigeno. Il car-

bonio e l'idrogeno non variano meno dell'ossigeno e non offrono alcuna reazione costante fra essi.

Un solo dei loro elementi, l'azoto, sembra costante, e vuol notarsi come la sua quantità sia precisamente quella che esisterebbe in un equivalente di ammoniaca. Pure mal apporrebbesi chi si affidasse in modo assoluto a questa regola. Si può sempre raddoppiando o sottoraddoppiando l'atomo, ridurla a contenere questa quantità di azoto, ma ci esponiamo a considerar come analoghi sali diversi pel loro stato di saturazione. Bisogna dunque, per ogni base, fissar l'atomo collo studio dei sali indipendentemente dalla analisi elementare.

Da ciò potrebbe inferirsi, che queste basi contengano dell'ammoniaca e le debbano il loro carattere alcalino: la quale opinione però non può essere fondata, perchè bisognerebbe che l'ammoniaca fosse combinata ad un altro corpo, e non però avesse perduto della sua capacità di saturazione, cosa impossibile. Ho paragonato son già dieci anni nelle mie istruzioni gli alcali organici all'urea e non ho veduto ragione alcuna di cangiar sentimento a tale proposito. Al par di essi l'urea forma sali definiti; offre una composizione e fors'anche una capacità di saturazione analoghe. Sarei dunque tentato considerare i sali organici siccome amidi derivanti dall'azione dell'ammoniaca sopra acidi preesistenti alla lor formazione. Conosciamo ora degli amidi neutri e degli amidi acidi, e nulla osta vi siano amidi basici. Che che ne sia, è evidente ignorarsi la natura intima degli alcali vegetali e non essersi qui operato alcuno sforzo per discoprirla. I chimici che le hanno studiate hanno proceduto generalmente sulle norme della vecchia scuola della chimica organica e non giusta lo spirito della nuova.

3323. La teorica proposta relativamente ai sali ammoniacali ed agli eteri trova qui una serie obbiezione, perchè non la si potrebbe applicare a queste basi che non abbiam ragione di considerare come ossidi d'un metallo composto.

Difatto si combinano puramente e semplicemente cogli idracidi senza perder nulla alla maniera dell'ammoniaca; e però bisognerebbe supporre, non volendo ammettere alcun idroclorato, che l'idrogeno dell'idrato s'unisse alla base per convertirlo in metallo, e che questo s'unisse a sua volta all'elemento negativo dello idracido per formarne un cloruro od un composto analogo, come si vuol farli per l'idroclorato d'ammoniaca, e l'etere idroclorico, per esempio.

Ora in tale supposto la base non potrebbe combinarsi cogli acidi se non dopo aver fissata l'acqua necessaria per metallizzarla col suo idrogeno e per ossidare col suo ossigeno il metallo così formato. Ma le basi organiche anidre, come la cinconina e la stricnina, formano solfati anidri e si comportano precisamente siccome ossidi metallici. Siam dunque indotti ad ammettere che si combinino direttamente a questi acidi, che sostengano da sè stessi la parte di base, senza che l'acqua intervenga per nulla nella reazione.

E però l'insieme dei fatti prova che queste basi si comportano cogli ossacidi come basi ossigenate e cogli idracidi come basi idrogenate.

Non abbiamo altrove parlato che delle basi anidre. Quelle che sono idratate perdono la loro acqua formando sali cogli idracidi; ma la conservano unendosi agli ossacidi.

Cinconina, Chinina, Aricina.

Fourcroy, *Ann. di chim.* t. VIII, p. 113.
Vauquelin, *Ann. di chim.* t. LIX, p. 130.
Gomes *Edimb. med. journ.* ottobre 1811.
Pelletier e Caventou, *Ann. di chim. e fis.* t. XV, p. 291 e 337.
Badollier *Ann. di chim. e fis.* t. XVII, p. 273.
Voreton, *Ann. di chim. e fis.* t. XVII, p. 439.
Geiger, *Mag. phar.* t. VII, p. 44.
Callaud, *Gior. di farm.* t. VIII, p. 163.
Pelletier e Dumas, *Ann. di chim. e fis.* t. XXIV, p. 169.
Baup, *Ann. di chim. e fis.* t. XXVII, pag. 323.
Henrì, *Gior. di farm.* t. XI, p. 334.
Henrì, e Plisson, *Gior. di farm.* t. III, p. 268.
Henrì e Delondre, *Gior. di farm.* t. XX, p. 157.
Liebig *Ann. di chim e fis*, t. XLVII, p. 163.

3324. Le proprietà eminentemente febbrifughe della chinachina indussero da lungo tempo i chimici ad instituir l'analisi di questa scorza preziosa. Ognuno lusingavasi di isolare i principii attivi de' quali sospettavasi l'esistenza. Ma, ad onta degli sforzi di Fourcroy e Vauquelin e di parecchi chimici distinti che tali ricerche fecero argomento di importanti lavori, la natura di tali principii fu conosciuta sol quando la esistenza degli alcali vegetabili fu essa stessa dichiarata per vera.

Per vero dire, Gomes di Lisbona era giunto ad isolar

la materia operosa della china grigia, ma senza riconoscerne la natura. La si otteneva allungando l'estratto alcoolico di questa scorza nell'acqua distillata, evaporando la dissoluzione e trattando il nuovo estratto con una dissoluzione di potassa. Filtrando il misto si otteneva sul filtro il principio operoso che indicavasi sotto nome di cinconino. Lo purificava disciogliendolo nell'alcool: l'evaporazione del liquore somministrava il cinconino cristallizzato.

Pelletier e Caventou, nel 1820, ripresero il lavoro di Gomes, e scoprirono nel corpo che aveva ottenuto le proprietà d'un alcali vegetale: cangiarono il nome di cinconino in quello di cinconina, per conservare la determinazione adottata per le basi organiche di quel tempo conosciute. Riconobbero in pari tempo che le diverse specie di chinachina non contengono tutte lo stesso principio. La chinachina gialla ne somministra la chinina, che la terapeutica ha subito adoperato con sì fortunato successo. Fecero perfettamente conoscere le proprietà e le numerose combinazioni di queste due basi organiche. La scoperta della chinina fa epoca nella scienza, per l'importanza incontrastabile dei servigi che rende ogni dì all'arte del guarire.

Trovansi in commercio tre specie principali di chinachina, ben distinte tanto pel loro aspetto fisico quanto per la natura e le proporzioni dei principii attivi che contengono.

Il chinachina grigio, di poco interesse per l'uso medico, deve la propria efficacia alla presenza della cinconina, che vi si trova in grandissima quantità. E però si adopera sempre, quando si tratta di preparare questo alcali.

La chinachina gialla nella quale i signori Pelletier e Caventou hanno scoperto la chinina è esclusivamente adoperata alle preparazioni di questa base.

La chinachina rossa, che contiene la cinconina e la chinina in proporzione press'apoco eguali, è stimatissima e di maggior valore delle precedenti, il che non permette di consacrarla alla loro estrazione

Finalmente in questi ultimi tempi, Pelletier ha fatto conoscere una nuova base, l'aricina, estratta da una scorza venduta come chinachina, e che probabilmente deriva da un albero della stessa famiglia.

La cinconina, la chinina e l'aricina si rassomigliano assai. La loro composizione, conduce ad aggrupparle in una piccola famiglia, come noi qui facciamo.

Cinconina.

3325. Pellettier e Caventou adoperavano il seguente metodo per procurarsi la cinconina pura. Si trattano a caldo due chilogrammi di chinachina grigio, rotto, con 6 chilogrammi d'aloool. Si ripete quattro volte un tal trattamento, si riuniscono le tinture alcooliche, e le si distillano per ritrarne tutto l'alcool, dopo avervi aggiunto due litri d'acqua. Si filtra il residuo turbato che lascia sul filtro una sostanza rossastra di resinosa apparenza, che si lava con acqua leggermente alcalizzata con la potassa sino a che i liquidi passino incolori. La materia rimasta sul filtro, dopo essere stata abbondantemente lavata ad acqua distillata, è d'un bianco verdastro, fusibilissima, solubile nell'acqua e suscettibile di cristallizzare. È la cinconina che contiene ancora, è vero, una certa quantità di materia grassa.

A purificarla la si discioglie nell'acido idroclorico dilutissimo e si ottiene un liquido d'un giallo dorato, trattato poi colla magnesia, per via d'un leggiero calore. L'acido debole discioglie la cinconina e poca materia grassa; la magnesia adoperata in eccesso decompone l'idroclorato di cinconina e forma un precipitato contenente la cinconina mista con l'eccesso di magnesia. Il misto gettato sur un filtro, dopo l'intero raffreddamento, e lavato con dell'acqua, la colora da prima in giallo e si ferma l'operazione quando le lavature sono incolore. Il precipitato diseccato a bagnomaria è trattato a tre riprese, coll'alcool bollente che discioglie la cinconina. Le dissoluzioni danno colla evaporazione cristalli aghettati d'un bianco sporco. Si ridisciolgono nell'acqua, si mette di nuovo la dissoluzione a cristallizzare e si ottiene allora una materia cristallina bianchissima e brillante. Si possono pure ottenere cristalli bianchissimi, lavando i primi prodotti a freddo con dell'etere solforico. Questi cristalli sono cinconina purissima.

Siccome la cinconina non è adoperata ad alcun uso, rado avviene che la si prepari per sè stessa. Si pongono a profitto le acque madri provenienti dalla estrazione del solfato di chinina, che contengono molto solfato di cinconina per estrarne quest'ultima base. Se si avesse a trattare dal china grigio per ritrarne la cinconina, miglior consiglio sarebbe usare un metodo analogo a quello col quale si estrae la chinina dalla

china gialla che adoperare il primitivo processo di Pelletier e Caventou.

3326. La cinconina ottenuta con evaporazione lenta della sua soluzione alcoolica si presenta in aghi prismatici sottili; colla evaporazione rapida, si depone in lastre bianche translucide cristalline.

È pochissimo solubile nell'acqua, esige due mila cinquecento volte il suo peso di questo liquido bollente per disciogliersi; col raffreddamento, il liquore si fa generalmente opalino, il che prova la cinconina essere ancor meno solubile a freddo.

La cinconina ha un sapor amaro particolare, ma questo sapore è tardo a svilupparsi, e ha poca intensità in ragione della insolubilità di tale sostanza. Reso solubile dalla sua unione cogli acidi, il suo sapore diventa amarissimo, stitico e persistente, in tutto somigliante a quello d'una forte decozione di chinachina, fuorchè; meno astringente. La cinconina esposta all'aria non si altera. Il calore esercita su di essa un'azione notevole. Riscaldata bel bello in un tubo un po' largo la cinconina ben secca non entra in fusione, ma somministra una sublimazione cristallina. Fu creduto un tempo che la cinconina si volatilizzasse da sè medesima, mà non ebbe fondamento una tale supposizione: sarebbe ben fatto studiar questo sublimato.

La cinconina è solubilissima nell'alcool, segnatamente coll'aiuto del calore; una soluzione alcoolica saturata alla temperatura della ebollizione cristallizza col raffreddamento: queste soluzioni sono amarissime.

Si discioglie nell'etere, ma è molto meno solubile che nell'alcool, segnatamente a freddo: si discioglie pure, quantunque in piccolissima quantità, negli olii fissi, e meglio negli olii volatili, almeno nell'olio di trementina. Questo, sendo saturato ad una elevata temperatura, l'abbandona in gran parte sotto forma cristallina col raffreddamento: non si deposita dalle sue dissoluzioni negli olii fissi.

Non si unisce ai corpi combustibili nè a quelle combinazioni coll'ossigeno che non sono acide. Trattandosi la cinconina coll'iodio sotto l'influenza dell'acqua, l'iodio sparisce: la base si discioglie e il liquore riman trasparente a caldo, ma col raffreddamento se ne precipita una polvere bianca.

La cinconina contiene

40 at. carbonio	1528, 75	78, 67
22 at. idrogeno	137, 27	7, 06
2 at. azoto	177, 03	9, 11
1 at. ossigeno	100, 00	5, 16
	1942, 05	100, 00

3327. *Sottosolfato di cinconina.* La cinconina si combina come dimostrò Baup in due proporzioni con l'acido solforico. Il sotto solfato cristallizza in prismi romboidali di 83° e 97°. Questi cristalli ordinariamente brevissimi sono terminati da una troncatura. Questo sale è solubile in 6 parti circa d'alcool a 0, 85 di densità, e in 11 parti d'alcool assoluto a 13°. Si discioglie in circa cinquantaquattro parti di acqua a temperatura ordinaria. È formato di

2 at. cinconina	3884, 10	84, 3
1 at. acido solforico	501, 16	10, 8
4 at. acqua	225, 00	4, 9
	4610, 26	100, 0

Riscaldato in una stufa a 120°, questo sale perde tutta la sua acqua di cristallizzazione, e resta assolutamente secco.

Solfato neutro di cinconina. Aggiugnendo dell'acido solforico al sottosolfato di cinconina, ed evaporando la dissoluzione sino a pellicola si ottiene, in capo a qualche tempo, il sal neutro cristallizzato.

Il solfato neutro di cinconina è incoloro, inalterabile all'aria alla temperatura ordinaria; ma quando la temperatura è un po' alta, o se l'aria è ben secca diventa leggermente opaco. Sfiora prontamente esposto a lene calore, cristallizza in ottaedri romboidali che sono di rado completi: questi cristalli si lasciano di leggieri separare perpendicolarmente all'asse maggiore in strati netti e brillanti.

Questo sale è solubile nella metà circa del suo peso d'acqua a 14°. Si discioglie in un po' meno del suo peso d'alcool d'una densità di 0, 85 a 14°, e in un peso eguale d'alcool assoluto alla temperatura medesima. L'etere solforico non lo discioglie. Contiene

7 at. cinconina	1942, 05	67, 24
1 at. acido solforico	501, 16	17, 24
16 at. acqua	900, 00	15, 52
	3343, 21	100, 00

Idroclorato di cinconina. Questo sale, quale si ottiene neutralizzando esattamente la cinconina coll'acido idroclorico debole, sembra un sottosale. È solubilissimo nell'acqua, cristallizza in aghi, senza forma determinabile. È solubile nell'alcool, l'etere solforico non ne discioglie che tracce, fonde ad una temperatura inferiore a quella dell'acqua bollente. Contiene, stando a Pelletier e Caventou:

2 at. cinconina	3884, 10	89, 5
1 at. acido idroclorico	455, 14	10, 5
	4339, 24	100, 0

La cinconina secca, esposta all'azione del gas acido idroclorico secco, si combina con lui e forma un composto che Liebig considera come sal neutro.

Contiene

1 at. cinconina	1942, 05	81, 0
1 at. acido idroclorico	455, 14	19, 0
	2397, 19	100, 0

Nitrato di cinconina. Per preparare il nitrato di cinconina, bisogna adoperare dell'acido nitrico dilutissimo: perchè questo acido allo stato di concentrazione reagisce sugli elementi della cinconina. Questo sale possede un carattere notevole.

Quando la soluzione è abbastanza concentrata, sia a caldo, sia a freddo, una porzione del nitrato si separa in globetti d'apparenza oleosa. Se si ricoprono questi globetti d'acqua, si convertono a capo di alcuni giorni in un gruppo di cristalli irregolarissimi. Questo carattere distingue la cinconina e la chinina che pur li possiede dagli altri alcali organici.

Clorato di cinconina. Si ottiene disciogliendo la cinconina coll'acido clorico. Cristallizza in bei fiocchi voluminosi, perfettamente bianchi. Fonde prima coll'azione del calore, ma riscaldando di più si decompone con esplosione. È meno fusibile e si decompone più presto del clorato di chinina. Stando a Serullas questo sale contiene $Cl^2 O^5 + 2$ Cinc.

Iodato di cinconina. Si prepara coll'acido iodico disciolto e la cinconina. Si ottengono con evaporazione cristalli prismatici finissimi, che si aggruppano sotto forma di pennini rassomiglianti all'amianto. Serullas vi ha trovato $Io^2 O^5 + 2$ Cinc.

Fosfato di cinconina. Il fosfato di cinconina è solubilissimo non dà che rudimenti di cristalli o si presenta sotto forma di lastre trasparenti.

Arseniato di cinconina. L'acido arsenico forma con la cinconina un sal neutro solubilissimo, difficilmente cristallizzando.

Acetato di cinconina. L'acido acetico discioglie la cinconina, il liquore è sempre acido per qualunque ecccsso di cinconina siasi adoperato. Questo acetato svaporato coll'aiuto del calore lascia deporre col raffreddamento piccoli grani o pagliuzze translucide. Questi piccoli cristalli lavati non sono più acidi e sono poco solubili. Quando al contrario si evaporano lentamente a secco dà una massa gommosa che l'acqua fredda decompone in acetato acido che si discioglie, ed in sotto acetato che rimane in fondo del liquido. Un eccesso d'acido determina l'intera dissoluzione del sale.

Ossalato di cinconina. L'acido ossalico forma con la cinconina un sal neutro, pochissimo solubile a freddo, che diventa più solubile aggiuntovi un eccesso di acido. Lo si ottiene facilmente, versando dell'ossalato d'ammoniaca in un sale di cinconina neutro e solubile. Si forma tosto un precipitato bianco e insolubile nell'acqua fredda, ma l'acqua bollente ne discioglie sensibilissime quantità. L'acido ossalico in eccesso lo ridiscioglie facilmente; questo sale è solubilissimo nell'alcool, segnatamente a caldo: una parte se ne precipita col raffreddamento.

Tartarato di cinconina. Il tartarato di cinconina è poco solubile; i tartarati alcalini precipitano pure i sali solubili di cinconina. Questo sale però è più solubile del precedente.

Gallato di cinconina. L'acido gallico forma con la cinconina un sal neutro poco solubile a freddo: questo sale è più solubile a caldo. Col raffreddamento i liquidi che ne conteugono si turbano e diventano lattiginosi, ma in capo ad alcune ore si schiariscono e trovasi il gallato di cinconina sotto forma di piccoli cristalli granulosi translucidi.

I sali di cinconina, considerati come neutri, potrebbero reputarsi bisali; i sottosali sarebbero allora sali neutri e il peso atomistico dalla cinconina sarebbe doppio. Questa riflessione si applica alla chinina e a tutte le altre basi organiche probabilmente.

Chinina.

3328. Si può estrarre questo alcale importante vegetale dalla china gialla, seguendo il processo che i signori Pelletier e Caventou adoperavano in origine per

ritirare la cinconina dalla china grigia. È meglio però servirsi per tale estrazione del solfato di chinina che trovasi in commercio. Lo si discioglie nell'acqua e si precipita la chinina con un alcali diluito. Si adopera di preferenza l'ammoniaca: la chinina si precipita in fiocchi bianchi che ordinariamente si colorano un po' durante la loro diseccazione.

La chinina non cristallizza che con molta difficoltà. Per lungo tempo s'è creduto la non si potesse ottenere sotto questa forma. Pelletier, pel primo, ha fatto vedere che disciogliendola nell'alcool a 40 gradi ed abbandonandone la dissoluzione in un luogo freddo e secco, si ottengono per via di una evaporazione spontanea, fiocchi setosi di forma indeterminabile.

La si ottiene pure cristallizzata, per via dell'alcool, disciogliendo a caldo in questo veicolo il precipitato bianco che se ne ottiene, precipitando il solfato di chinina con l'ammoniaca. Si aggiunge un po' d'ammoniaca alla dissoluzione calda e col raffreddamento del liquido si ottiene la chinina in aghi finissimi brillanti e setosi interamente esenti d'ammoniaca.

Finalmente i signori Henry e Delondre hanno non ha molto indicato il processo seguente. Si prende un sale di chinina cristallizzato e purissimo, lo si discioglie in una gran quantità d'acqua, e si precipita la chinina coll'ammoniaca. Quando il deposto è lavato, lo si discioglie nell'alcool debole e si aggiunge dell'acqua alla dissoluzione sino a che diventa lattiginosa. Si abbandona all'aria libera, e in pochi giorni le porzioni che sono precipitate sotto forma d'una resina fluida, si cambiano in cristalli radiati. Le pareti del vaso si coprono pure di cristalli somiglianti, che hanno la forma di prismi allungati a sei facce ed efflorescenti.

3329. La chinina cristallizzata è un idrato. Quando si sottopongono questi cristalli all'azion del calore, si rammolliscono primamente, poi si riducono in una polvere bianca. Non cangiano di stato che al di là di 150 a 155° cent. temperatura a cui fondono perdendo dell'acqua. La chinina raffreddata bruscamente, diventa poi gialla, translucida e friabile come lo colofania. Quando è ben pura, e la si lascia solidificar lentamente dopo la sua fusione, prende un aspetto marezzato, una frattura fibrosa e diventa opaca. In tutti i casi una volta fuso è anidra. Coll'attrito diventa fortemente elettrica e acquista l'elettricità resinosa.

La chinina precipitata e cristallizzata sono dunque l'una e l'altra allo stato idrato. La chinina anidra, in contatto dell'acqua si gonfia in capo a qualche tempo; si purga e ripassa allo stato d'idrato.

La chinina possede un sapor amarissimo, che ricorda interamente l'amarezza della stessa chinachina. È molto più amara della cinconina. Riconduce ad azzurro la carta di tornasole arrossata da un acido, e forma cogli acidi sali perfettamente definiti che possedono un aspetto perlato particolare. È un pò solubile nell'acqua, perchè una parte di chinachina si discioglie in 200 d'acqua bollente. L' alcool la discioglie in gran quantità e l' abbandona ordinariamente sotto forma d'una massa molle, vischiosa, che indura all' aria e prende un aspetto resinoso. Si discioglie in maggior quantità nell'etere che nella cinconina.

La chinina anidra fu analizzata da Pelletier e da me. Liebig ha verificato con questa analisi e trovato con questo corpo la composizione seguente:

40 at. carbonio	1528, 75	74, 39
24 at. idrogeno	149, 75	7, 25
2 at. azoto	177, 03	8, 62
2 at. ossigeno	200, 00	9, 74
	2055, 53	100, 00

Quando si trattano i china per ritrarne questa base, si ottiene ordinariamente, quale pur siasi il processo di estrazione che si adopera, un misto di chinina e di cinconina sia liberi, sia allo stato di sale. Per separarli quando son liberi si disciolgono nell' alcool, si evapora la dissoluzione sino ad un certo punto; la cinconina cristallizza col raffreddamento; e la chinina, che è più solubile, rimane mista con una piccola quantità di cinconina nella dissoluzione. Ripetendo questo trattamento si aggiunge quasi ad una purificazione esatta. Si può ancora far digerire il misto con dell' etere che discioglie la chinina e lascia la cincouina.

Se le due basi sono allo stato di solfati, si concentra sino ad un certo punto la dissoluzione: il solfato di chinina cristallizza il primo come meno solubile: l'acqua madre ritiene il solfato di cinconina, misto di una piccola quantità di solfato di chinina.

3330. *Solfati di chinina.* Esistono due solfati di chinina, un solfato neutro ed un solfato con eccesso di base. Si adopera ordinariamente in medicina l' ultimo di questi sali.

Le proprietà eminentemente febbrifughe dei solfati di chinina, han dato loro un'alta importanza come medicamento, e la loro preparazione diè campo ad una nuova industria della quale i sig. Pelletier e Caventou dotarono il loro paese. In Francia preparasi la maggior parte della chinina e se ne fa una considerevolissima esportazione. A Parigi non se ne prepara meno di 120,000 once. all'anno.

Si conoscono parecchi processi per estrarre i solfati di chinina dalle chine, ed entrerò su questo proposito in qualche particolare.

Pellettier e Caventou trattavano la china gialla coll'alcool, evaporavano la tintura alcoolica in vasi chiusi: poi ripigliavano il residuo coll' acido idroclorico che discioglieva la chinina e in pari tempi altri principii. Trattavasi allora questo idroclorato di chinina impuro colla magnesia in eccesso che precipitava la chinina.

Si lavava questa base mista con eccesso di magnesia con acqua pura. Si disciogliev a finalmente la chinina coll' alcool e la si otteneva dopo l' evaporazione dell'alcool in uno stato di grandissima purezza. La si trattava allora coll'acido solforico debole per convertirla in solfato.

Questo processo, lungo e dispendioso, era stato indicato siccome processo analitico. Ma, quando la chinina fu adottata come medicamento, bisognò cercar modi più spacciativi. Henri figlio ha fatto conoscere un processo breve ed economico che consiste principalmente a trattar la china coll'acqua acidulata bollente che le toglie la chinina e a sostituir la magnesia alla calce per decomporre il sale di chinina così formato. Questo processo, al quale si son fatte subire leggiere modificazioni è attualmente adoperato per fabbricare in grande il solfato di chinina. Ecco come press' a poco si procede.

Riducesi la china gialla in polvere, la si fa bollire con 8 a 10 parti d'acqua, alla quale si aggiugne il 12 per 100 d'acido solforico concentrato o meglio il 25 per o/o d'acido idroclorico. Si mantiene l' ebollizione per meno d'un'ora. Si passa poi questa decozione attraverso una tela e si sommette il residuo ad una seconda ed anche ad una terza ebollizione, adoperando la stessa quantità d'acqua e metà meno d'acido. Si procede a queste decozioni sino a che il marco non ha più sapore.

Quando le decozioni son fredde, vi si aggiugne a piccole dosi del latte di calce, avendo cura d'agitare incessantemente, per favorire l'azione di questa base sul liquor

acido. Si prova di quando in quando il liquido coll'aiuto di carte reattive. Bisogna mettere un eccesso di calce per formare colla materia colorante una lacca insolubile. Senza questa precauzione renderebbesi il trattamento difficile e i prodotti sarebbero di cattiva qualità. Dacchè la decozione è divenuta alcalina, perde il suo color rossastro e passa al grigio carico: un precipitato fioccoso d'un grigio rossastro formasi tostamente.

Quando il deposito è ben formato si versa su tele e si fa sgocciolare: poi si sommette a una pressione ben graduata.

Le acque che scorrono sia dalle tele, sia dal torchio, sono riunite in un medesimo serbatoio: e danno alla lunga un nuovo deposito.

S'ottiene dunque per mezzo del torchio il precipitato calcare, sotto forma d'una torta che vuol essere trattata coll'alcool per separarne la chinina. Gli uni fanno disseccare compintamente questo precipitato calcareo prima del trattamento alcoolico: gli altri lo trattano immediatamente; in questo ultimo caso è forza adoperare l'alcool più forte. Ma siccome la materia ha poca coesione, l'alcool la penetra più facilmente. Quando disseccasi compintamente la torta, la si riduce in polvere fina, poi la si fa macerare a caldo con dell'acqua a 34°. Si ripetono queste macerazioni, a vasi chiusi ed a bagno maria, finchè l' alcool colorisi sensibilmente e acquisti un sapor amaro. Ma gli ultimi liquidi son posti da un canto per trattare precipitati calcari non esauriti.

I liquori alcoolici, carichi di chinina, sono poi sottoposti alla distillazione, e se ne ritirano circa tre quarti dell'alcool adoperato. Si aggiunge al residuo dell'acido solforico diluito d'acqua sino a che arrossi la carta azzurra. Si evapora il liquido acido d'una quantità conveniente indicata dall'uso. La si lascia raffreddare e la si trova trasformata da un giorno all'altro, in una massa di solfato cristallizzato in aghi. Il solfato è raccolto sopra tele ove lo si lascia sgocciolare e lo si sottopone gradatamente al torchio.

Si raccolgono le acque madri per trattarle a parte con evaporazioni e successive cristallizzazioni. È però preferibile diluirle d' acqua, precipitarne la chinina colla calce, e riprendere questo precipitato coll' alcool e l'acido solforico come nella operazione primitiva.

Il solfato gregio stiacciato, non essendo abbastanza bianco lo si discioglie in una quantità sufficiente d'acqua

bollente: poi lo si fa bollire qualche momento con del nero animale; per decolorarlo si filtra caldo e rapidamente, si raccoglie il liquor limpido in terrine ove si aggiunge sovente un po' d'acido solforico per facilitare la cristallizzazione che si opera ordinariamente da un giorno all'altro; dopo si mette il solfato a sgocciolare, poi lo si raccoglie in ciotole e si dissecca.

Questa diseccazione vuol molta cura, perchè per poco che sia spinta un po' oltre, il solfato sfiora e i cristalli cadono in farina.

Con questo metodo una libbra di china buona dà ordinariamente tre grossi, cinquanta grani, o tre grossi e sessanta grani di solfato di chinina. Si può oltrepassar questo termine di alcuni grani, ma bisogna adoperar perciò l'alcool a 40 gradi nel trattamento, e cessa allora il vantaggio.

Questa fabbricazione consuma una gran quantità di alcool, il che la pone sotto la sorveglianza dell'agente fiscale. Il prezzo dell' alcool perduto nell' operazione consiglia a cercare un altro veicolo. Pelletier procuratesi le torte secche di chinina e di calce col solito metodo le tratta con la essenza di trementina che discioglie la chinina. Questa dissoluzione agitata con acqua acidulata coll' acido solforico abbandona la chinina che si converte in solfato. Colla quiete l' essenza soprannuota e può essere di nuovo adoperata, mentre il solfato è svaporato come al solito. Con tale processo però si ha un ventesimo meno di chinina che col precedente: potrebbe però essere corretto, e volendosi ottener la chinina in America, dovrebbe essere preferito agli altri per la sua semplicità.

3331. Debbo ricordare due altri processi essenzialmente diversi da quelli descritti.

Badollier fa bollire una parte di china gialla in 8 d' acqua resa alcalina colla potassa caustica. Il liquor bollente deve avere un forte sapor di liscivio; dopo un quarto d' ora d'ebollizione si ritira il fuoco e si lascia raffreddare. Si passa il misto attraverso una tela fitta. Si lava il fondaccio a più riprese e si sottopone al torchio. La china essendo lisciviata, la si fa leggermente riscaldare con dell' acqua, aggiungendo poco a poco dell'acido idroclorico sino a che il liquido sia acido. Quando è sul punto di bollire la si passa e vi si aggiunge del solfato di magnesia, poi della potassa caustica. Si raccoglie il precipitato, lo si fa seccare e si tratta coll' alcool e l' acido solforico.

Stoltze fa bollire una parte di china in polvere con sei volte il suo peso di acqua alla quale si aggiunge della calce. Si esprime e si fa digerire la massa espressa con una quantità d' acido idroclorico eguale al sedicesimo del peso della scorza. Si filtra la dissoluzione, la si concentra e la si precipita con la potassa caustica. Si ha così un misto di calce e di chinina che separansi per mezzo dell'alcool od anche direttamente dell' acido solforico diluito.

Questi processi servono a ritenere nella scorza stessa gli alcali vegetali, mentre si disciolgono per mezzo dell' acqua alcalina gli acidi, le materie coloranti ed estrattive, la gomma, ecc.

Si può ottenere con diversi processi il solfato neutro o il basico, a volontà, secondo la quantità di acido adoperata. Si ottengono pure misti nelle preparazioni in grande. Ma si prepara ordinariamente il solfato basico conosciuto pel primo e che presenta per la medicina diversi vantaggi.

Ecco le proprietà di questi corpi.

3332. *Solfato di chinina basico.* Questo sale sfiora prontamente all' aria. Si discioglie in 740 parti d'acqua a 13.° e in circa 30 parti a 100°. Occorrono ottanta parti di alcool di una densità di 0, 85, per discioglierla alla consueta temperatura. Bollendo questo liquido lo discioglie in molto maggiori proporzioni.

Dopo una evaporazione conveniente questo sale cristallizza in pagliuzze od in aghi stretti, lunghi, leggermente flessibili dotati d' uno splendore di perla.

Riscaldato fonde facilmente e rassomiglia allora a cera fusa. Ad un' alta temperatura, prende un bel color rosso e finisce con ardere senza lasciar residuo.

Il solfato basico cristallizzato contiene

2 at. chinina	4111, 06	74, 6
1 at. acido solforico	501, 16	9, 1
15 at. acqua	900, 00	16, 3
Sottosolfato cristallizzato	5512, 22	100, 0

Di questi sedici atomi d' acqua, dodici si sviluppano quando si fa sfiorare il sale; ritiene allora quattro atomi d' acqua, e si trova composto di

2 at. chinina	4111, 06	84, 9
1 at. acido solforico	501, 16	10, 3
4 at. acqua	225, 00	4, 8
Sottosolfato sfiorato	4837, 22	100, 0

Stando a Baup, quest'ultimo disseccato alla stufa, perde il resto della sua acqua, e trovasi composto di

2 at. chinina	4111, 06	89, 1
4 at. acido solforico	501, 16	10, 1
	4612, 22	100, 0

Liebig trova invece, nel sottosolfato seccato a 120° la stessa composizione che nel sottosolfato sfiorato e par credere che il sottosolfato anidro non possa essere ottenuto. Il qual punto esige nuovi sperimenti. Questo sottosolfato possede la notevolissima proprietà, osservata pel primo da Callaud d'Annecy; diventa luminoso esposto ad una temperatura di 100 gradi. L'attrito aumenta molto questa fosforescenza e il corpo sfregato trovasi carico d'elettrico vitreo sensibilissimo all'elettroscopio.

Solfato neutro di chinina. Questo sale si distingue e di leggieri si separa dal precedente per la sua maggiore solubilità nell'acqua. È sempre esso che prende origine quando la cristallizzazione si forma in presenza d'un eccesso d'acido solforico. Arrossa la carta di tornasole, ma il suo sapor non è acido.

Questo sale è solubile in 11 parti d'acqua a 13° c. e in otto parti soltanto a 22° c. A 100° si fonde nella sua acqua di cristallizzazione. È molto più solubile a caldo che a freddo nell'alcool debole, come pure nell'alcool assoluto. I cristalli che si formano in quest'ultimo liquido cadono in polvere esposti all'aria.

Cristallizza in prismi rettangolari che sono ora compressi, ora a base quadrata. Sono terminati da una troncatura, o da due, tre o quattro faccette. Questo sale cristallizza ordinariamente in piccoli prismi aghettati, e per ottenerne cristalli un po' voluminosi, bisogna evaporarlo alla stufa. Sfiora all'aria; contiene

4 at. china	2055, 53	59, 4
1 at. acido solforico	501, 16	14, 3
16 at. acqua	900, 00	26, 3
	3456, 69	100, 0

L'alto prezzo del solfato di chinina e il suo grande consumo han fatto sì che talvolta venisse falsificato.

Si è misto con del succaro, del solfato di calce cristallizzato in aghi dell'acido borico, dell'acido margarico, ecc.

Si conosce facilmente la presenza d'una materia minerale come il gesso o l'acido borico incenerendo una porzione di sale sospetto. La materia minerale trovasi intatta.

La presenza del succaro e quella dell'acido margarico si riconoscono pure colla incenerazione del sale a causa dell' odor caratteristico, che questi due corpi sviluppano ardendo. Può separarsi l'acido margarico per mezzo dell' acido idroclorico debole che nol discioglie. Il succaro, essendo molto più solubile dei solfati, può pure riconoscersi in virtù di tal proprietà, o meglio ancora disciogliendo il sale nell'acqua, decomponendolo con un eccesso di barite, filtrando il liquore, togliendo la barite libera con una corrente d'acido carbonico ed evaporando il liquido che non contiene altro che succaro.

3333. *Idroclorato di chinina.* Questo sale è più solubile del solfato di chinina e meno dell' idroclorato di cinconina. Differisce da quest' ultimo pel suo aspetto perlato.

Stando a Pelletier e Caventou, non conterrebbe del tutto 7 p. 100. d' acido idroclorico, mentre Liebig ha trovato che la chinina esposta ad una corrente di gas idroclorico secco, ne assorbe una quantità tale che il composto ne contiene il 18 per 100 circa. È dunque a credersi che esistano due idroclorati di chinina.

Il sal neutro, ottenuto da Liebig, contiene:

1 at. chinina	2055, 53	81, 9
1 at. acido	455, 14	18, 1
	2510. 67	100, 0

Nitrato di chinina. L'acido nitrico si unisce facilmente alla chinina, e forma con essa un nitrato, che per la concentrazione dei liquidi, si separa sotto forma di un liquido oleoso, e che come quello di cinconina, cristallizza in capo a certo tempo.

Iodato di chinina. Quando si satura l' acido iodico disciolto colla chinina, il liquido sendo concentrato e filtrato caldo non tarda a cristallizzarsi col raffreddamento in aghi setosi.

Clorato di chinina. Si prepara nello stesso modo del sal precedente. Questo composto presentasi sotto forma di prismi sottilissimi, che si riuniscono in forma di pennini. Riscaldato si fonde in un liquido incoloro che si solidifica, raffreddandosi coll'aspetto di una vernice trasparente. Se si continua a riscaldarlo, si decompone ad un tratto con esplosione.

Fosfato di chinina. Questo sale distinguesi dal fosfato di cinconina, in ciò che facilissimamente cristallizza; si presenta in piccoli aghi bianchi, un po' perlati; è solubile nell' alcool.

Arseniato di chinina. L'arseniato di chinina rassomiglia molto all'aspetto al fosfato di chinina, è però meno perlato. Se paragonasi all'arseniato di cinconina, che non cristallizza, trovasi nel confronto di questi due sali un modo di distinguere la chinina dalla cinconina.

Acetato di chinina. La chinina, unendosi all'acido acetico, si compone tutto diversamente della cinconina: questo forma un sale cristallizzabile finchè è acido mentre l'acetato di chinina leggermente acido cristallizza facilmente. Ad un certo grado di evaporazione, la dissoluzione si rappiglia in massa cristallina formata d'aghi lunghi, larghi e perlati. Con una evaporazione più lenta, gli aghi piatti e fogliettati s'aggruppano in stelle e formano capezzoli di aspetto particolare. Questo sale è poco solubile a freddo. Quando è colorato si può imbianchirlo lavandolo con acqua fredda; giugne alla parte inferiore del vaso e si precipita in filamenti larghi e setosi a riflessi perlati. E molto più solubile nell'acqua bollente. La sua soluzione saturata a caldo si rappiglia in massa raffreddando.

Ossalato di chinina. L'acido ossalico forma colla chinina un sal neutro pochissimo solubile a freddo, che si discioglie in gran quantità d'acqua bollente, e la sua soluzione saturata si rappiglia col raffreddamento in una massa perlata formata d'aghi. È solubile in un eccesso d'acido ossalico e forma un sal acido che cristallizza pure in aghi.

L'ossalato neutro di chinina è solubilissimo nell'alcool, e come se ne discioglie più a caldo che a freddo si può ottenerlo cristallizzato in aghi bianchissimi. Versando dell'acido ossalico in un sal solubile di chinina si forma un precipitato bianco che è un ossalato di chinina. Si prepara con maggior facilità questo sale con doppia decomposizione coi liquidi un po' concentrati.

Tartarato di chinina. Il tartarato di chinina differisce poco dall'ossalato della stessa base: sembra però un po' più solubile.

Gallato di chinina. L'acido gallico forma precipitati in tutti i sali solubili di chinina, , purchè le soluzioni però non sian troppo diluite. I gallati alcalini sono ancor più sensibili alla presenza della chinina. L'acido gallico si unisce direttamente alla chinina, e forma un sal neutro pochissimo solubile a freddo. Questo sale si discioglie a caldo: col raffreddamento i liquidi diventan lattescenti e si forma un deposito sempre opaco. Il gallato di chinina è solubile nell'alcool e in un eccesso d'acido.

Tannato di chinina. Le infusioni e tinture di noce di galla precipitano la chinina dalle sue dissoluzioni. Pare che agiscano per via del concino contenuto, perchè il concino puro precipita esso stesso i sali di chinina in bianco. Il precipitato poco solubile nell'acqua si discioglie nell'acido acetico.

Aricina.

Pelletier e Coriol. *Gior. di farm.* t. XV. p. 575.
Pelletier. *Ann. di chim. e fis.* t. LI. p. 184.

3334. L'aricina fu scoperta nel 1829 da Pelletier e Coriol, in una scorza venuta d'Arica e che falsata o mescolata confondesi colla chinina spedita in Europa. L'origine botanica di questa scorza, che all'aspetto rassomiglia moltissimo al china china giallo, non è ancora ben conosciuta.

Sottoposta questa scorza alle consuete operazioni per estrarre la chinina e la cinconina dei china china, se ne ottiene una materia bianca, cristallizzabile, che ai caratteri fissi rassomiglia moltissimo alla cinconina, ma molto ne differisce pel complesso delle sue chimiche proprietà.

L'aricina è interamente insolubile nell'acqua, e però sembra dapprima insipida; nondimeno, a capo di qualche tempo, lascia in bocca una sensazione calda ed acerba. Disciolta in un acido il suo sapore sviluppasi e diventa amarissimo. Riscaldata fonde come la chinina ad una temperatura più bassa di quella che ne determina la decomposizione nè si volatilizza come la cinconina.

L'aricina possede le ordinarie proprietà degli alcali vegetabili; si combina cogli acidi e li satura.

La sua combinazione coll'acido solforico non è cristallizzabile nell'acqua. Disciolto questo solfato nell'acqua bollente, la soluzione, quando è neutra, si rappiglia col raffreddamento in una brina bianca, tremula come una soluzione d'ictiocolla in un latte d'amandole. La massa gelatinosa abbandonata all'aria secca, riducesi in una materia cornea che coll'aiuto dell'acqua bollente può prendere lo stato gelatinoso.

Questo solfato, disciolto nell'acqua bollente cristallizza al contrario in aghi setosi rassomigliantissimi all'aspetto al solfato di chinina.

Aggiunte alla dissoluzion gelatinosa del solfato alcune gocce d'acido solforico formasi un altro solfato che cristallizza in aghi piatti.

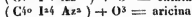
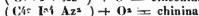
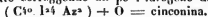
L'azione dell'acido nitrico sull'aricina è caratteristica; in fatto se si adopera per discioglierlo dell'acido nitrico concentrato, tosto assume un color verde intensissimo: se l'acido è un pò debole il color verde è più chiaro, se l'acido è dilutissimo, discioglie la materia, ma senza colorazione.

Colorando l'aricina in verde, l' acido nitrico reagisce su di essa e l'altera nella sua costituzione: quando l'acido è abbastanza diluito per produrre una dissoluzione incolora, si ottiene una semplice combinazione tra l' acido e l'alcali, un nitrato d'aricina.

L'aricina possede stando a Pelletier la composizione seguente.

40 at. carbonio	1530, 4	70, 9
24 at. idrogeno	150, 0	6, 9
2 at. azoto	177, 0	8, 3
3 at. ossigeno	300, 0	13, 9
	2157, 4	100, 0

3335. Confortando tale composizione con quella della cinconina e della chinina, fa maraviglia il notevolissimo rapporto esistente fra queste tre materie, e vedesi che si possono rappresentare come formate d' un radical comune, unito ad 1, 2, 3 atomi d'ossigeno. Si avrebbe difatto correggendo un po' l'idrogeno della cinconina.

$(C^{40}\ I^{24}\ Az^{2}) + O =$ cinconina.
$(C^{40}\ I^{24}\ Az^{2}) + O^{2} =$ chinina
$(C^{40}\ I^{24}\ Az^{2}) + O^{3} =$ aricina

Stricnina.

Pelletier e Caventou. *Ann. di chim. e fis.* t. X. p. 142, e t. VIII. p. 305.
Henry. *Gior. di farm.* t. VIII. p. 401.
Coriol. *Giorn. di farm.* t. XI. p. 492.
Robiquet. *Giorn. di farm.* t. XI. p. 580.
Pelletier e Dumas. *Ann. di chim. e fis.* t. XXIV. p. 176.
Henry figlio. *Giorn. di farm.* t. XVI. p. 752.
Liebig. *Ann. di chim. e fis.* t. XLVII. p. 171. e t. XLIX. p. 244.
Wittsock. *Trattato di chim. di Berzelius.* t. V. p. 142.

3336. La stricnina fu scoperta nel 1818 da Pelletier e Caventou. Trovasi in parecchie specie del genere *Stricnos* e segnatamente nella noce vomica, nella fava di sant'Ignazio (*Strichnos ignatia*) e nel legno *di colubro* (*strychnos*

colubrina.) La trovarono poi in una preparazione velenosa, adoperata dai selvaggi per avvelenare le loro frecce. In tali diverse materie s'incontra mista con la brucina, altra base organica da cui la si separa a stento.

Furono proposti parecchi processi per l'estrazione della stricnina.

a) Il primo, dovuto a Pellettier e Caventou, fu applicato al trattamento della fava di sant'Ignazio. Consiste a grattugiare questa sostanza, a trattarla con l'etere solforico, e un gran numero di volte con l'etere bollente.

L' evaporazione dell'alcool lascia una materia d'un bruno giallastro, amarissima, solubile nell'acqua e nell'alcool. Si tratta questa con una soluzione di potassa caustica: si fa un precipitato che, lavato ad acqua fredda, somministra una materia bianca, cristallizzata, d'una eccessiva amarezza, ed è la stricnina.

b) Per estrar la stricnina dalla noce vomica si fa un estratto alcoolico che si discioglie nell'acqua. Si aggiunge nel liquido del sottoacetato di piombo sino a cessazione di precipitato. La stricnina rimane in dissoluzione unita all'acido acetico. Il liquore contiene inoltre una materia colorante e ordinariamente un eccesso di sotto acetato di piombo. Si separa il piombo coll' idrogeno solforato, si filtra e si fa bollire il liquido con della magnesia che precipita la stricnina.

Si lava questa con dell'acqua fredda, la si ridiscioglie nell'alcool che la separa dalla magnesia adoperata in eccesso. Coll'evaporazione dell'alcool la si ottiene in istato di purezza perfetta. Con questo processo pure ritraesi la stricnina dal legno di colubro.

c) Henry tratta a parecchie riprese coll'acqua la noce vomica ridotta in polvere. Evapora queste decozioni a consistenza di sciroppo denso, poi aggiunge a porzioni calce polverizzata, avendo cura di metterne un leggiero eccesso.

La calce produce un sale insolubile coll' acido igasurico che par combinato con la stricnina nella noce vomica e precipita in pari tempo la stricnina e qualche altra sostanza. Si prolunga il contatto per più ore. Si lava il deposito e lo si tratta a caldo ed a parecchie riprese coll'alcool a 38°, che discioglie la stricnina e qualche materia colorante.

Si distilla a bagnomaria la dissoluzione alcoolica: si ottiene per residuo della stricnina che si presenta sotto forma di cristalli brillanti e una piccola quantità di li-

quido coloratissimo, che contiene pure della stricnina e trattasi a parte.

Disciogliendo parecchie volte i cristalli coll'alcool e meglio combinandoli coll'acido nitrico, facendo cristallizzare il nitrato, disciogliendolo nell'acqua e precipitandolo finalmente coll' ammoniaca, se ne ottiene della stricnina purissima.

1 Chilogrammo di noce vomica, dà con questo processo dai cinque ai sei grammi di stricnina.

d) Stando a Coriol, bisogna trattare n parecchie riprese la noce vomica grossolanamente polverizzata coll' acqua fredda. I liquori acquei sono evaporati con precauzione, sino a consistenza di sciroppo e trattati per via dell'alcool, che produce un deposito gommoso che si lava sur una tela con dell'alcool, poi si sottomette al torchio. Si uniscono accuratamente tutti i liquori alcoolici e si evapora a bagnomaria, a consistenza d'estratto. Questo, quasi interamente composto d'igasurato di stricnina, e disciolto nell'acqua fredda che separa una certa quantità di materia grassa. Vi si aggiunge della nuova acqua, insino a tanto che il liquido cessi di turbarsi. Finalmente si innalza alquanto la temperatura di questo liquido chiaro e vi si versa un latte di calce, sì da decomporre tutto l'igasurato di stricnina e lasciare un piccolo eccesso di materia calcare. Il precipitato sottoposto al torchio e diseccato, vien poi trattato coll'alcool bollente che discioglie la stricnina. Si ottiene finalmente questa colla evaporazione a bagnomaria.

In tale stato ritiene ancora un po' di materia colorante e della brucnina. Ad ottenerla pura, la si fa macerare, per qualche tempo con dell'alcool debole che discioglie la brucina e la materia colorante; finalmente per averla cristallizzata la si ridiscioglie nell'alcool bollente e si abbandona la dissoluzione ad una evaporazione spontanea.

e) Questo processo ha l' inconveniente d' essere di lentissima esecuzione. Henry figlio indica il metodo seguente, siccome quello che meglio riesce fra tutti gli altri proposti.

Prendesi la noce vomica, ridotta in polvere abbastanza fina, sia col pestello, sia col mulino dopo averla rammollita a vapore e fatta seccare. La si tratta a calore di bagnomaria, con dell'alcool a 32° acidulato per mezzo dell'acido solforico. Si adoperano, per 1. chilogrammo di noce vomica, 40 a 50 grammi d'acido e 4 a 5 litri d'alcool.

Si fanno due trattamenti per mezzo dell' alcool, e i liquidi che ne risultano sono riuniti e misti a quelli che provengono dalla espression della feccia.

Si aggiunge allora della calce viva ridotta in polvere, e se ne pone un eccesso in modo da saturar l'acido e precipitar la materia colorante. Si decanta il liquore alcoolico che soprannuota, d'un legger color d'ambra; si lava il deposito all'alcool e si esprimono e si filtrano i liquidi. Questi sendo misti e distillati lasciano nell'alambicco una materia bruna, verdastra, alcalina, che si satura con acqua debolissimamente acidulata coll'acido solforico, idroclorico o acetico. Si filtra il liquor neutro, lo si concentra, se è troppo diluito, e lo si precipita a freddo con un leggier eccesso d'ammoniaca.

Si produce un precipitato che si lava e si fa digerire a caldo con dell'alcool a 18° per toglier la brucina.

La stricnina vien poi disciolta coll'alcool bollente a 36° e trattata con un po' di nero animale. Col raffreddamento cristallizza. La dissoluzione alcoolica di brucina si evapora a bagnomaria, e si satura il residuo con acido dilutissimo. Aggiungendo dell'ammoniaca al sal di brucina si precipita quest'alcali che si ridiscioglie nell'alcool: si lascia evaporar spontaneamente per aver la brucina cristallizzata.

f) Finalmente, stando a Wittstock, 1. libbra di noce vomica può somministrare, col mezzo del processo seguente, 40 grani di nitrato di stricnina e 50 di nitrato di brucina.

Si fa bollire la noce vomica con dell'alcool a 0, 94, si decanta il liquido e si secca la noce vomica in un forno: diventa allora facile a ridursi in polvere. Si prepara questa polvere coll'alcool, si distillano i liquidi riuniti che si trattano, quando si sono convenientemente evaporati, coll'acetato di piombo sino a cessazione del precipitato. Si separa pure la materia colorante, la grascia e gli acidi vegetabili. Si gitta il deposito sur un filtro, si lava bene e si evapora il liquido filtrato, sino a che per una libbra di noce vomica si abbiano sei ad otto once di liquido; vi si aggiungono allora due grossi di magnesia e si lascia riposare il misto parecchi giorni, affinchè la brucina abbia tempo di deporsi.

Si raccoglie il precipitato sur un pannolino, lo si esprime, si disecca e prepara con l'alcool a 0, 83. Distillando l'alcool la stricnina si separa sotto forma di una polvere bianca, cristallina, abbastanza pura, mentre la brucina rimane nell'acqua madre.

Trattando la stricnina gregia coll'acido nitrico diluito, sino a saturazione esatta ed evaporando ad un dolce calore, il nitrato di stricnina si deposita in cristalli piu-

mosi perfettamente bianchi e puri. Si separano dal resto del liquido che dà poi del nitrato di brucino cristallizzato in prismi quadrangolari voluminosi e duri. Si ottiene alla fine una massa gommosa.

Precipitato il brucino ne riman sempre nella dissoluzione una quantità abbastanza grande che non si deposita, se non in capo a sei ad otto giorni in grani cristallini.

3337. La stricnina, ottenuta per cristallizzazione in una soluzione alcoolica diluita d'una piccola quantità d'acqua e abbandonata a sè stessa, si presenta sotto forma di cristalli più o meno voluminosi: sono ottaedri o prismi a quattro facce, terminati da piramidi. Quando ha cristallizzato rapidamente è granulosa.

Il suo sapore è d'insopportabile amarezza, e lascia in bocca una sensazione somigliante a quella di certi sali metallici; è inodora. La sua azione sulla economia animale è delle più energiche: eccita un tetano intenso e cagiona una morte quasi istantanea, iniettata nelle vene.

Esposta al contatto dell'aria non prova alcuna alterazione. È fusibile, ma non volatile. La temperatura a cui succede la sua decomposizione è minore di quella a cui si distruggono la maggior parte delle materie vegetali. Riscaldata a fuoco nudo, si gonfia, annerisce, dà dell'olio empireumatico, un po' d'acqua ammoniacale, dei gas acido carbonico ed idrogeno carbonato. Rimane un carbone voluminosissimo.

Quantunque il suo sapore sia intensissimo, la stricnina è quasi insolubile nell'acqua. Una parte esige per disciogliersi 6667 parti di questo liquido alla temperatura di 10° c. e 2500 parti alla temperatura dell'acqua bollente. Pure una soluzione di stricnina a freddo, e che non contiene quindi 1/6000 del suo peso può essere diluita di un cento volte il suo volume d'acqua e conservare ancora un marcatissimo sapore.

Questa base è anidra. Contiene, stando a Liebig,

60 at. carbonio	2293, 11	77, 20
32 at. idrogeno	199, 67	6, 72
2 at. azoto	177, 02	5, 95
3 at. ossigeno	300, 00	10, 13
	2969, 80	100, 00

Quando si riscalda un misto di solfo e di stricnina, la stricnina si decompone e sviluppasi una gran quantità d'idrogeno solforato. Fatti bollire nell'acqua della stricnina e dell'iodio, il color di questo sparisce e la

stricnina si discioglie in gran parte. Quando si fa passare una corrente di cloro nella stricnina diluita nell'acqua, si discioglie perfettamente e dà colla evaporazione spontanea una cristallizzazione d'idroclorato perfettamente bianca. Le grascie non la disciolgono in modo sensibile. Si discioglie al contrario con facilità negli olii volatili e può cristallizzare col raffreddamento, quando questi liquidi ne sono saturati a caldo. È solubile nell'alcool ordinario, ma quasi insolubile nell'alcool puro. Gli eteri non la disciolgono sensibilmente quando sono bene spogliati d'ogni acido libero.

Si prepara da alcuni anni la stricnina in grande per mezzo della noce vomica. Questa base è adoperata nell'India per la distruzione delle fiere e serve ad apparecchiar offe avvelenate. La stricnina esercita in fatti una fortissima azione sulla economia animale, quando pure è introdotta nello stomaco, e determina anche a minime dosi un tetano de' più mortali.

3338. *Solfato di stricnina.* L'acido solforico dà origine ad un sal neutro solubile in meno di dieci parti d'acqua fredda, più solubile a caldo, cristallizzabile col raffreddamento e meglio ancora colla evaporazione spontanea. Questi cristalli, se il sale è ben neutro, si presentano sotto forma di cubetti trasparenti. Un eccesso d'acido determina una cristallizzazione in aghi sottili. Questo solfato è d'una eccessiva amarezza: è decomposto da tutte le basi salificabili solubili che ne precipitano la stricnina.

Esposto all'aria perde la sua trasparenza. Riscaldato a bagnomaria diventa leggermente opaco, ma non perde sensibilmente del suo peso. Ad un calore più elevato fonde primamente: ma bentosto si rappiglia in massa. Con questa operazione perde il 3 per 100 del suo peso. Se si innalza ancora la temperatura si decompone e si carbonizza.

Se il solfato di stricnina contiene dell'acqua di cristallizzazione come la precedente esperienza sembra annunciare, almeno la perde a 100°, perchè il solfato disseccato a questa temperatura ha dato a Liebig

1 at. stricnina	2969, 80	85, 6
1. at. ac. solfor.	501, 16	14, 4
	3470, 96	100, 0

Idroclorato di stricnina. L'idroclorato di stricnina è più solubile del solfato: cristallizza in aghi o prismi sottilissimi che s'aggruppano tra essi sotto forma di ca-

pezzoli. Esposti all'aria secca si fanno leggermente opachi. Riscaldando questo sale al punto di decompor la sua base, lascia sviluppare dell'acido idroclorico.

Contiene

1. at. strienina	2969, 80	86, 7
1. at. ac. idroclor.	455, 14	13, 3
	3424, 94	100, 0

Fosfato di stricnina. Questo sale è solubile, perfettamente cristallizzabile. Non lo si può ottenere neutro che per doppia decomposizione: quando si fa bollire dell'acido solforico diluito d'acqua sur un eccesso di stricnina, il liquido resta sempre acido; in questo stato cristallizza più facilmente.

Nitrato di stricnina. Lo si prepara aggiugnendo all'acido nitrico debole una quantità di stricnina più che sufficiente per saturarlo: si riscalda il liquido e lo si filtra per separarne l'eccesso di base. Il liquido limpido e incoloro, evaporato convenientemente, cristallizza in aghi perlati.

Questo sale più solubile a caldo che a freddo è d'una eccessiva amarezza. Il nitrato di stricnina esposto ad un calore poco superiore a quello dell'acqua bollente ingiallisce e non tarda a decomporsi. Se si aumenta il calore si gonfia, si carbonizza e fa udire un romore somigliante a quello prodotto dal nitro che spandesi. Non v'ha luce però prodotta col sal neutro; ma col sal acido v'ha deflagrazione e luce, quantunque resti un carbone voluminoso.

Il nitrato di stricnina è leggermente solubile nell'alcool ed insolubile nell'etere.

La stricnina colorasi sovente a rosso col contatto dell'acido nitrico concentrato. I sali di stricnina dividono questa proprietà quando sono impuri; quello che si ottiene dalla fava di Sant'Ignazio è quasi sempre in questo caso: devo tale proprietà ad una materia gialla, incristallizzabile che l'accompagna e della quale facilmente la si sbarazza. La stricnina estratta dall'*upastieutè* non arrossa coll'acido nitrico. La presenza della brucina, sì sovente unita con la stricnina, è pure una delle cause che danno a questa base, come a'suoi sali, la proprietà di colorarsi in rosso più o meno intenso coll'acido nitrico concentrato. In generale, l'istoria della stricnina, e soprattutto quella delle sue combinazioni saline, vogliono essere rivedute sotto questo rapporto. Si sono sovente indicati fenomeni di colorazione che probabilmente non appartengono alla stricnina.

Clorato di stricnina. Lo si ottiene saturando colla stricnina l'acido clorico diluito. La dissoluzione riscaldata si colora e il sale cristallizza in prismi sottili e brevi. Se la sua dissoluzione è concentrata si rappiglia in massa col raffreddamento.

Iodato di stricnina. Si riscalda moderatamente una dissoluzione d'acido iodico con la stricnina. Il liquido si colora in rosso di vino. Questa dissoluzione concentrata, collocata in luogo secco dopo la filtrazione, dà, se la stricnina è pura, cristalli sotto forma di lunghi aghi trasparenti, riuniti in fasci colorati superficialmente in rosa; si decolorano lavandoli sur un filtro con un po' di acqua fredda: sono solubilissimi nell'acqua e si decompongono subitamente col calore.

Dicesi che l'acido carbonico formi con questa base un sottosale che può ottenersi per doppia decomposizione, sotto forma di una pasta fioccosa solubile nell'acido carbonico.

Gli acidi acetico, ossalico, tartarico e idrocianico formano con la stricnina sali neutri e solubilissimi e più o meno suscettivi di cristallizzare regolarmente. Questi stessi sali cristallizzano più facilmente, quando sono con eccesso d'acido. L'acetato neutro è solubilissimo e cristallizza difficilmente.

Gli acetati, tartarati ed ossalati alcalini non determinano precipitazione nei sali di stricnina formati con gli acidi minerali.

Brucina.

Pelletier e Caventou, *Ann. di chim. e fis.* t. XII, p. 118.

Pellètier e Dumas, *Ann. di chim. e fis.*, t. XXIV, p. 176.

Coriol, *Giorn. di farm.* t. XI, p. 495.

Liebig, *Ann. di chim. e fis.* t. XLVII, p. 172.

3339. La brucina fu scoperta nel 1819 da Pelletier e Caventou nella scorza del *strychnos* noce vomica. Esiste egualmente nella stessa noce vomica e nella fava di S. Ignazio: accompagna ordinariamente la stricnina in questi diversi corpi e vi si trova in proporzioni variabili relativamente a quest'ultima; fra i prodotti esaminati, questa scorza è più ricca di brucina, e non contenendo stricnina ne daremo qui il processo indicato per estrarla. Parlando della preparazione della stricnina per meno della noce vomica e della fava di S. Ignazio, abbiamo già

fatto conoscere come se ne estragga la brucina. Si ottiene sempre con questi ultimi prodotti e secondo il processo adoperato, sia un misto di stricnina e di brucina, sia un misto di sali formati da queste due basi. Entrerò in alcuni particolari di più sull'estrazione della brucina che contengono.

Ad estrar la brucina dalla scorza della noce vomica, che si adopera di preferenza, Pelletier e Caventou fanno uso del metodo seguente. Un chilogrammo di tale sostanza ridotto in polvere grossa vien dapprima sottoposto all'azione dell' etere solforico per togliergli la maggior parte della materia grassa che vi s'incontra, poi all' azione dell' alcool concentrato. Le diverse tinture alcooliche sono svaporate a bagnomaria per cacciar l' alcool. Il residuo disciolto nell' acqua distillata è trattato col sotto acetato di piombo, che precipita la materia colorante. Si separa l' eccesso di piombo col mezzo dell' idrogeno solforato.

La brucina viene quindi posta in libertà per mezzo della magnesia, ma siccome è poco solubile nell' acqua, bisogna svaporare il liquore che lascia una massa granulosa, alcalina e coloratissima.

La purificazione della brucina è fondata sulla proprietà che possede di somministrar coll' acido ossalico un sale, se non insolubile, almeno pochissimo solubile a freddo nell' alcool assoluto. Si satura dunque il residuo precedente coll' acido ossalico e si lava l' ossalato di brucino gregio coll' alcool raffreddato a zero. Questo discioglie le materie coloranti e lascia un ossalato perfettamente bianco che si decompone poi con la calce o la magnesia. La brucina è posta a nudo. La si ridiscioglie nell' alcool bollente e la si ottiene cristallizzata e pura coll' evaporazione lenta dell' alcool.

Per autorità di Thenard, si può estrarre con economia la brucina dalla scorza del *strychnos*, trattandola coll' acqua, ed aggiugnendo immediatamente alle decozioni acquee dell' acido ossalico. Si evapora il liquido sino a consistenza d'estratto e si lava il residuo con dell' alcool a zero. Questo discioglie tutta la materia, tranne l' ossalato di brucina. Si fa poi riscaldare questo sale con dell'acqua e della calce per decomporlo: si ridiscioglie la brucina nell' alcool, e così si ottiene sotto forma di cristalli con lenta evaporazione.

Si può sostituire a questi processi uno di quelli proposti per la estrazione della stricnina, tenendo conto sempre della solubilità della brucina. Per conseguenza

bisogna cercar la brucina nei liquori acquei o alcoolici che hanno servito a lavare il precipitato formato dalla calce o dalla magnesia nel trattamento della noce vomica, a cagion d'esempio, se vuolsi estrarne da questa materia che ne contiene più che di stricnina.

A purificar la brucina rimasta nelle acque di lavatura alcoolica della stricnina, si riconducono, stando a Coriol, a consistenza sciropposa e vi si aggiunge a freddo dell'acido solforico diluito d'acqua, in modo da oltrepassare pochissimo il punto di saturazione: in capo a due o tre giorni la materia è rappigliata in massa salina: spesso un liquor coloratissimo e vischiosissimo la surnnota: i cristalli sono allora fortemente espressi in un pannolino e lavati con un po' d'acqua fredda; indi sciogliendoli nell'acqua bollente, passandoli al carbone animale, si ottiene il solfato di brucina bianchissimo. Si può allora separar la brucina coll'ammoniaca.

3340. La brucina regolarmente cristallizzata si presenta sotto forma di prismi a quattro faccie oblique, aventi talvolta parecchie linee di lunghezza. Con una rapida cristallizzazione, quale la si ottiene col raffreddamento di una soluzione acquea saturata alla temperatura dell'acqua bollente, si ottengono masse fogliettate, d'un bianco perlato aventi l'aspetto dell'acido borico. La cristallizzazione a funghi è più particolarmente prodotta dalle soluzioni alcooliche. Le masse cristalline ottenute con rapida cristallizzazione sono regolarissime e voluminosissime. Ritengono molt'acqua interposta che può farsi uscire per compressione; allora queste diminuiscono di volume.

La brucina esige circa 500 parti d'acqua bollente e 850 parti d'acqua fredda per disciogliersi: questa solubilità poco forte è però maggiore di molto a quella della stricnina. La presenza della materia colorante che accompagna la brucina impura, aumenta di molto la solubilità: d'onde deriva la difficoltà di purificarla colla lavatura.

La brucina ha un sapor amarissimo, ma questa amarezza è meno forte di quella della stricnina; è più acerba, più acre e persiste a lungo. La brucina alla dose di pochi grani è velenosa ed opera sull'economia animale a modo della stricnina, ma con minore energia.

Esposta all'aria non si altera. Riscaldata, fonde senza decomporsi e col raffreddamento si rappiglia in massa d'aspetto ceroso. Il suo punto di fusione è maggiore d'assai di quello dell'acqua bollente. Abbandona allora quasi il 17 per 100 del suo peso d'acqua, e costituisce

in questo stato la brucina anidra. Ridotta in polvere e mista con dell'acqua, ripiglia la sua acqua, in capo a qualche giorno.

La brucina anidra, stando all'analisi del sig. Liebig, è composta di:

64 at. carbonio	2446, 00	70, 96
56 at. idrogeno	224. 63	6, 50
2 at. azoto	177. 03	5, 14
6 at. ossigeno	600, 00	17, 40
	3447, 66	100, 00

La brucina cristallizzata costituisce un idrato perfettamente definito che contiene

1 at. brucina	3447, 66	83, 7
12 at. acqua	675, 00	16, 4
	4122, 66	100, 0

La brucina è solubilissima nell'alcool, insolubile nell'etere fosforico e negli olii grassi e poco solubile negli essenziali.

Uno dei caratteri distintivi di questo corpo consiste in ciò che prende immediatamente un color rosso bellissimo al contatto dell'acido nitrico. Questo colore si cambia in azzurro violetto, quando vi si aggiugne del protocloruro di stagno. Quest'ultima proprietà serve a distinguere la brucina dalla morfina. Mista una soluzione alcoolica di brucino con una goccia di bromo, diventa violetto. Nessun' altra base organica possede cotal proprietà.

3341. I sali di brucina hanno per lo più un sapor amaro; sono decomposti non solo dagli alcali, ma anche dalla morfina e dalla stricnina che ne precipitano la brucina.

Solfato di brucina. Il solfato neutro di brucina cristallizza in aghi lunghi e sottili, assomiglia nella forma al solfato di morfina. Il solfato di brucina è solubilissimo nell' acqua ed in un po' d' alcool. Il suo sapore è amarissimo. È pur composto della morfina e della stricnina, che si disciolgono facilmente impadronendosi del suo acido.

Questo sale contiene

1 at. brucina	3447, 66	78, 3
1 at. in solforico	501, 16	11, 5
8 at. acqua	450, 00	10, 2
	4398, 82	100, 0

Perde a detta di Liebig quattro atomi d'acqua colla efflorescenza e contiene allora

1 at. brucina	3437, 66	82, 6
1 at. ac. solforico	501, 16	12, 1
4 at. acqua	225, 00	5, 3
	4173, 82	100, 0

Idroclorato di brucina. Questo sale è neutro e si ottiene facilissimamente cristallizzato in prismi a quattro facce troncate da un piano alquanto inclinato. Forma aghi meno sottili di quelli dell' idroclorato di stricnina. È inalterabile all'aria, solubilissimo nell'acqua: riscaldato al punto in cui la materia vegetale comincia ad alterarsi, si decompone e lascia sviluppare il suo acido. È formato di

1 at. brucina	3447, 66	88, 3
1 at. acido	455, 14	11, 7
	3902, 80	100, 0

Fosfato di brucina. L'acido fosforico s' unisce alla brucina e forma un sal neutro allo stato di dissoluzione; ma questo sale non può cristallizzarsi che con eccesso di acido. In quest' ultimo stato forma cristalli di grandissimo volume. Sono tavole rettangolari cogli orli in isbieco. È solubilissimo nell'acqua, ed esposto all'aria secca sfiora leggermente. È poco solubile a freddo nell'alcool assoluto.

Nitrato di brucina. Questo sale non può ottenersi che per mezzo dell'acido nitrico debole. L'acido concentrato reagisce su gli elementi della brucina e si colora di un bel rosso, come già abbiamo veduto. Il sottonitrato non cristallizza ma si rappiglia coll'evaporazione in una massa rassomigliante alla gomma. Il nitrato neutro cristallizza, al contrario, benissimo e dà dei prismi a quattro faccie terminati a sommità diedre.

Questo sale esposto al calore, arrossa, annerisce e si infiamma.

Iodato di brucina. La brucina s'unisce all'acido iodico ma non si ottiene in cristalli distinti. Il liquido si colora in rosso. L'acido nitrico colora in rosso vivo l'iodato di brucina.

Clorato di brucina. L'acido clorico diluito, riscaldato con la brucina si colora in rosso. Il liquor cristallizza col raffreddamento in romboidi trasparenti d' una per-

siansi stabilite le proprietà degli alcali, e questa osservazione fa epoca nella storia della chimica organica. Essa servì di guida nella ricerca dei principj attivi, ai quali si attribuisce l'efficacia di un gran numero di vegetali.

La morfina si estrae sempre dall' oppio, che ha pure origine della spontanea evaporazione dal succo lattiginoso che stilla per tagli dalle capsule giovani del papavero (*papaver somniferum*). L'oppio che a noi giunge in gran quantità dall'Oriente, e di cui la medicina fa tanto uso, contiene pure altre materie, le une dotate di proprietà alcaline, le altre di proprietà acide, e che tutte pur meritano i riflessi de' chimici.

Si osservò in questi ultimi tempi che la capsule dei papaveri indigene contengono anche della morfina, ed il signor Tilloy propose un processo per estrarne con economia. L' esperienza però non dimostrò il vantaggio che poteva risultare da questa estrazione. Ma è certo che la coltivazione del papavero, per cavare oppio, può riuscire non solo nel mezzodì d' Europa, ma in tutta la Francia.

3343. Deggio dare qualche dettaglio intorno la preparazione della morfina, e far conoscere qualche processo impiegato a quest' effetto.

a) Il processo, per mezzo del quale il sig. Sertuerner si procurò la morfina, consiste nel fare sciogliere nell'acqua calda a più riprese una certa quantità d'oppio disseccato, nell'evaporare i liquori, nel ridisciogliere il residuo nell'acqua, e nel versare nella dissoluzione acquosa dell'estratto un eccesso d' ammoniaca. Si precipita una sostanza cristallizzata, granulosa, d'un bianco sporco che si lava più volte nell'acqua fredda. Si disciolgono queste cristallizzazioni coll'acido solforico debole, poi si precipita il liquore coll'ammoniaca.

In fine si lava il precipitato prima coll'ammoniaca, poi coll'alcool. Si stempera pure la materia colorante ed una certa quantità di morfina. Vi resta dopo un tale trattamento della morfina, che si purifica, disciogliendola e cristallizzandola più volte nell'alcool.

Dietro questo processo la morfina avuta contiene della *meconina*, che si unisce sempre coll'oppio: si vedrà in seguito come si può separarla da questa materia. Essa contiene inoltre molta narcotina.

b) Il sig. Robiquet, al quale siam debitori di indagini d'alto interesse sulle diverse materie che contiene l'oppio ha proposto il processo seguente.

Si fa bollire una dissoluzione concentrata d'oppio con una piccola quantità di magnesia ordinaria: bastano 10 grani ogni libbra d'oppio. Si sostiene l'ebollizione per un quarto d'ora, si forma un deposito grigiastro assai rimarchevole, formato di magnesia libera, di sottomeconato di magnesia, di morfina, di narcotina e di materia colorante. Si filtra, si lava il precipitato coll'acqua fredda, lo si tratta coll'alcool leggiero, che si lascia ammollire senza farlo bollire; se ne toglie così pochissima morfina e molta materia colorante. Si filtra di nuovo, e si lava il deposito con un poco d'alcool freddo. Si riscalda in fine con dell'alcool al punto dell'ebollizione più forzata, si filtra il liquore ancor bollente, e raffreddandosi si depone la morfina ben cristallizzata e quasi incolora. Si ripete tre o quattro volte la stessa operazione e la morfina che si ottiene a ciascuna filtrazione è sempre più incolora.

c) I signori Henry figlio e Plisson hanno avvisato un processo con cui si prepara la morfina pura senza adoperar l'alcool. Esso è fondato su la facile separazione della morfina unita alla narcotina col mezzo dell' acido idroclorico dilutissimo. Si prendono 500 grani d'oppio; si dividono in piccole parti e si mettono in fusione a tre diverse riprese, ciascuna volta con un mezzo litro d' acqua a 30° o 40° inacidito con 40 gr. d' acido idroclorico. Allorchè la feccia è stata tolta ed i liquidi riuniti e filtrati, vi si aggiunge dell' ammoniaca o della soda caustica in leggerissime dosi. Si ottiene un deposito giallastro contenente una materia resinosa, della morfina e della narcotina, colorata da una materia bruna estrattiva.

Si tratta più volte questo deposito con acqua assai poco acidulata con acido idroclorico, si filtra e si fa evaporare il liquore acido leggermente, che contiene un poco di resina colorata ed una grande quantità di idroclorato di morfina. Si ottengono dei cristalli bruni, che si purificano col carbon animale e col mezzo di cristallizzazioni nell'acqua. Il deposito che non è stato disciolto coll'acido idroclorico contiene la narcotina.

L' idroclorato di morfina essendo purificato si discioglie in una piccolissima quantità d'acqua acidulata, e lo si decompone con una tenue dose d' ammoniaca. La morfina che si precipita è lavata e diseccata a stufa. 400 gr. d'oppio danno con questo processo da 26 a 27 gr. di morfina pura.

d) Il signor Girardin consiglia di preparar l'oppio coll'acqua pura. Dopo avere bene concentrato i liquidi, si precipitano coll'ammoniaca in leggiero eccesso.

Il precipitato è trattato coll' acido solforico diluito sino a perfetta dissoluzione. Si filtra e si decompone coll'ammoniaca, e si dissecca il deposito che si tratta coll' etere solforico. L'etere non discioglie che la narcotina.

Il residuo consiste in morfina intieramente pura.

e) A quanto dice il sig. Wittstock si impiega con buon esito il processo seguente, che si fonda sulla proprietà che possiede la narcotina d' essere precipitata da una dissoluzione di sal marino. Si fa digerire per 6 ore una parte di oppio in polvere con 8 parti d' acqua, a cui si aggiungono 2 parti d' acido idroclorico concentrato. Dopo il raffreddamento del misto si decanta la dissoluzione bruno-cupa, e si ripete 2 volte ancora la stessa operazione. Si riuniscono i liquidi e vi si sciolgono 4 parti di sale marino. La sostanza divenuta lattiginosa, si schiarisce dopo qualche ora, e si forma un deposito bruno caseiforme. Si unisce al liquido decanato un eccesso d' ammoniaca, lo si riscalda un poco e si lascia così per ventiquattr' ore. Si pone poscia il precipitato sur un filtro, si lava con poc' acqua e si dissecca. Il suo peso giunge ordinariamente al quarto di quello dell' oppio. Si prosciuga intieramente coll' alcool a 0,82, che lascia senza disciogllerlo, un terzo del precipitato, composto di meconati, di malati, di fosfati, non che di materia colorante. Si distilla l' alcool, rimane una quantità di morfina cristallizzata e poco colorata, che equivale all' ottava o nona parte della quantità d'oppio adoperata.

Essa può ritenere una piccola quantità di narcotina, tanto più se al cominciar dell'operazione l'estratto di oppio non è stato completamente saturato di sal marino. Si scioglie dunque la morfina nell' acido idroclorico diluito, si filtra la dissoluzione e si evapora sino al grado in cui possa cristallizzarsi. Si ottiene una massa salina, piumosa, che si comprime fortemente fra doppia carta grigia. La narcotina, l'unione della quale coll' acido idroclorico cristallizza difficilmente scola coll'acqua madre. Facendo cristallizzare una seconda volta l' idroclurato di morfina, si ottiene un sale d' un bianco argentino da cui si estrae la morfina pura, decomponendolo coll' ammoniaco.

f) Il sig. Hottot da per consiglio di dividere in due la quantita di ammoniaca necessaria per precipitare la

morfina. Si comincia dal preparar l' oppio col lavarlo più volte nell' acqua fredda: poi di quell' acqua non se ne ritiene che tre quarti per una ristretta svaporazione. Si aggiunge dapprima una dose d' ammoniaca per saturar soltanto l' eccesso d' acido dell' oppio: si forma un deposito fioccoso che non contiene sensibilmente della morfina e che si separa per filtrazione. Si riscalda la soluzione filtrata, e poi si compie la precipitazione con un' altra aggiunta d' ammoniaca, di cui se ne mette un leggiero eccesso. Il liquido, raffreddandosi, deposita una cristallizzazione granulosa, composta di morfina e poca materia colorante. Si ottiene questo deposito col processo ordinario, per dividere la morfina dalla materia colorante e dalla narcotina.

g) Il sig. Blondeau propose un processo che consiste nel sottoporre l' oppio a una certa fermentazione alcoolica, dilucndolo nell' acqua di miele a cui si aggiunge un po' di fermento; si mette il miscuglio in una stufa convenientemente calda. Allorchè la fermentazione è compita, si filtra il liquido, si precipita coll' ammoniaca, e si riprende il deposito coll' acido idroclorico debole. Si filtra di nuovo, si evapora e si fa cristallizzare l' idroclorato di morfina. Si raccoglie in una fitta tela e si sommette ad una pressione per toglier le acque madri. Si diluisce il sale in piccolissima quantità d' acqua fredda, e si preme una seconda volta. Quando è bianco, si discioglie di nuovo nell' acqua, o col mezzo dell' ammoniaca se ne precipita la morfina.

h) Finalmente il signor Tilloy, speziale di Digione, dà un processo col quale si può estrarre con economia la morfina contenuta nelle capsule del papavero indigeno. Si trae dalle capsule un estratto acquoso, poi gli si unisce dell' alcool che non ne discioglie che una porzione. Si filtra e si distilla. Si evapora il resto nell'alambicco, fino alla consistenza di melassa e si ripiglia con nuovo alcool. Si distilla di nuovo per togliervi l' alcool; il rimanente disseccato si riprende coll' acqua. Si filtra per separar la materia resinosa che l' acqua lascia al fondo. Il liquido ottenuto contiene molto acido acetico libero, si satura con del carbonato di magnesia, e quando non ha più fermento, si aggiunge della magnesia caustica, si sviluppa dell' ammoniaca, e la morfina si precipita. Dopo tre ore si filtra, si lava il precipitato, e si tratta all' alcool al modo solito.

i) Il sig. Robertson pose pel primo in pratica un

processo agli altri preferibili, che i sigg. Gregory e Robiquet modificarono alcun poco.

Si fa ammollir l'oppio nell'acqua alla temperatura non maggiore di 38° c. Se ne ripete la macerazione sino a perfetto asciugamento, si evaporano i liquidi riuniti in un bacino di ferro stagnato, avendo cura d'aggiungervi un po' di polvere di marmo per saturare gli acidi sciolti. Allorchè essi ottennero una consistenza di sciroppo, vi si aggiunge del cloruro di calcio, libero di cloruro di ferro, onde evitare la colorazione che l'acido meconico cagionerebbe. Essendo il cloruro di calcio aggiunto in eccesso si versa il liquido in un vaso grande, e lo si diluisce d'acqua. Precipitano fiocchi resinosi dal meconato di calce e dalla materia colorante.

Questa non si separa perfettamente se non quando il liquido è debitamente concentrato e non gli si aggiunga troppo acqua.

Quando i fiocchi sono deposti, si evapora il liquido chiaro a bagno secco. Vi si forma un nuovo deposito, il che obbliga a decantarlo, prima di farlo cristallizzare.

Col raffreddamento i liquidi che bisogna scuotere incessantemente, si rappigliano in una massa, che si esprime fortemente per separarne un' acqua madre nera.

Si disciolgono questi cristalli, formati d'idroclorato di morfina e d'idroclorato di codeina nell'acqua fredda, e si filtra il liquore. Vi si aggiunge un po' di cloruro di calcio e si ricomincia il trattamento già indicato. I liquori, sendo di nuovo concentrati al punto conveniente per la cristallizzazione, vi si aggiunge un po' d'acido idroclorico che facilita la cristallizzazione e rende più solubile la materia colorante.

Ottenuta la nuova cristallizzazione si disciolgono i cristalli nell'acqua fredda, si satura a freddo il liquido colla creta, e vi si aggiunge del carbone animale. Si versa poi dell'acqua calda nel liquore, e la si mantiene durante ventiquattr'ore a 90° c. in circa; poi si filtra e si concentra, aggiungendo un po' d'acido idroclorico al liquido concentrato, si decolora intieramente e rapidamente cristallizza. I cristalli asciutti son bianchi e neutri.

Si comprimono in masse di dugento gramme in un pannolino di cotone, e recansi le focaccie alla stufa che deve essere riscaldata verso i 40° al più. Quando le focaccie sono secche si lava il pannolino e si raschia la superficie dei pani che è un po' colorata.

Si ottiene pure un misto d'idroclorato di morfina e

d'idroclorato di codeina, adoperato in medicina dagli Inglesi.

Questi corpi si formano evidentemente per doppia decomposizione, unendosi la calce agli acidi dell'oppio, mentre l'acido idroclorico si combina alle basi che contiene.

Le acque madri nere delle due prime cristallizzazioni paiono pure di morfina, ma nelle cristallizzazioni successive ne ritengono e devono essere poste a profitto in un nuovo trattamento.

3345. A purificare la morfina ottenuta con uno dei precedenti processi, se non si è tenuto conto della narcotina, che seco trae sempre nella sua precipitazione cogli alcali, si può adoperare uno dei mezzi seguenti.

Si discioglie il misto nell' acido idroclorico diluito, si evapora la dissoluzione che si fa cristallizzare e si esprimono fortemente i cristalli che consistono unicamente in idroclorato di morfina. L'acqua madre incristallizzabile contiene la narcotina. Oppure si satura di sal marino la dissoluzione nell'acido idroclorico: il liquore diventa lattiginoso e la narcotina si separa in capo di alcuni giorni in agglomerazioni cristalline. Si precipita poi la morfina con l'ammoniaca. Si può ancora versare del liscivio debole di potassa caustica nell' idroclorato di morfina diluito. La morfina si discioglie nel momento medesimo in un leggiero eccesso di potassa, mentre la narcotina si separa sotto forma d'un precipitato caseiforme. Bisogna filtrare immediatamente il liquido per separare questo precipitato.

L'etere solforico è pure adoperato con buon esito per la separazione di queste due basi, perchè discioglie bene la narcotina, ma non discioglie quasi la morfina.

3346. La morfina pura, quale la si ottiene dalla sua dissoluzione alcoolica, si presenta sotto forma di cristalletti brillanti e incolori. Precipitata dall'ammoniaca si presenta sotto forma di fiocchi caseiformi che raccogliendosi diventano cristallini.

Questi cristalli formano un idrato di morfina. Coll'azione d'un tenue calore perdono la loro trasparenza e la loro acqua di cristallizzazione. Ad un calor più forte la morfina fonde senza decomporsi e forma un liquido giallastro che rassomiglia a solfo in fusione: torna bianca e cristallina col raffreddamento. Riscaldato all'aria libera, arde come una resina e lascia un residuo di carbone gonfio.

La morfina comechè insolubile nell'acqua fredda, pos-

sede un sapor amaro marcatissimo: l' acqua bollente ne discioglie un po' più d'un centesimo del suo peso: la porzione che si discioglie cristallizza col raffreddamento del liquido. La dissoluzione possede proprietà alcaline sensibili alle carte reattive. La morfina si discioglie in 40 parti d'alcool anidro freddo e in 30 parti d'alcool bollente. È quasi insolubile nell'etere, e da tal proprietà si trae argomento per separarne la narcotina che questo liquido al contrario di leggieri discioglie.

Sembra a detta di Wittstock si disciolga nella potassa e nella soda, il che spiega perchè convenga evitare l'uso degli alcali nella sua preparazione. La ammoniaca caustica la discioglie pure in piccola quantità: non bisogna dunque adoperar troppo grande eccesso di quest' alcali per precipitarla.

La morfina anidra è composta di

68 at. carbonio	2598, 85	72, 20
36 at. idrogeno	224, 63	6, 24
2 at. azoto	177, 03	4, 92
6 at. ossigeno	600, 00	16, 66
	3600, 32	100, 00

La morfina cristallizzata contiene inoltre quattro atomi d'acqua di cristallizzazione, cioè:

1 at. morfina	3600, 32	94, 2
4 at. acqua	225, 00	5, 8
	3825, 32	100, 0

L' azione della morfina e quella dell'acetato di morfina sull' economia animale furono esaminate da diversi osservatori, ma con risultamento alquanto diversi. Per certo che l'esperienze tentate su cani non possono fornire risultati applicabili all'uomo, resistendo questi animali a dosi di veleno che l' uomo infallibilmente non comporterebbe.

Paragonando le esperienze fatte coll'oppio e quelle tentate colla morfina e coi sali di morfina, è evidente che questa base non rappresenta da sè sola tutte le proprietà dell'oppio.

Si accennano parecchi modi per riconoscere la morfina libera nello stato di sale; l'acido nitrico dà con questo corpo un color rosso aranciato che passa poi al giallo, ma un tale fenomeno è egualmente prodotto dalla brucina e dai suoi sali, sicchè non è possibile fidarsi a questo carattere.

L'acido iodico stando a Serullas è un ottimo reagente per riconoscere la morfina sia sola, sia allo stato di sale o mista con gli altri alcali vegetabili. Se si pone in contatto all' ordinaria temperatura coll' acido iodico disciolto con un sol grano di morfina o d'acetato di morfina, il liquido si colora in rosso bruno, ed esala l'odor particolare dell' iodio. Una piccolissima quantità di morfina, un centesimo di grano, a cagion d'esempio, basterebbe a produrre un effetto sensibile, ma bisogna allora adoperar l'amido per far manifestare l' iodio che è posto in libertà. Il laudano e le preparazioni d' oppio producono il medesimo effetto (1).

Mista la morfina o uno de' suoi sali neutri con una dissoluzione di percloruro di ferro neutro si ottiene un color azzurro, notato da Robinet, che sparisce quando vi si aggiunge un eccesso di acido. Questo colore è dovuto, stando a Pelletier, ad un composto che risulta dall' ossidazione d' una parte della morfina ed alla combinazione del nuovo prodotto col protossido di ferro formato. Questo composto non perde il color azzurro che sotto la influenza dell' acqua in quantità conveniente. Un eccesso d'acqua lo trasforma in color rosa.

3346. I sali di morfina si ottengono trattando la morfina con acidi diluiti: sono senza colore e cristallizzano quasi tutti. Il loro sapore è amaro e spiacevole: danno precipitati di morfina coi carbonati alcalini e coll' ammoniaca. Non bisogna adoperare un eccesso di questa base quando le dissoluzioni sono dilutissime senza che la morfina sia disciolta e non ricomparisce che cacciando l'ammoniaca dal liquore, coll' aiuto della ebollizione. Il concino e l' infusione di noce di galla lo precipitano in bianco. Il precipitato è disciolto coll'acido acetico.

Solfato di morfina. Il solfato di morfina cristallizza in

(1) Serullas ha studiato i prodotti di questa decomposizione. Il misto d' acido e di morfina diluito di acqua, perde poco a poco il suo iodio all'aria. Rimane un deposito giallo, e il liquido evaporato somministra un residuo granuloso e cristallino dello stesso colore. Questa materia colora l' acqua in rosso, comechè poco solubile. Fonde sui carboni e detona in un tubo riscaldato con produzione di vapore di iodio e deposito di carbone.

La sua dissoluzione dà dell' iodio coll'aggiunta dell'acido solforico: la potassa riproduce il color roseo. L' acido solforico concentrato, versato sulla materia solida, mette dell' iodio allo scoperto. Può darsi che questo prodotto giallo contenga parecchie sostanze, ma deve contenere la morfina ossigenata o disidrogenata che sarebbe curiosissimo l' estrarne.

aghi, è solubile in quasi due parti d' acqua. Stando a Liebig contiene:

1 at. morfina	3600, 32	75, 38
1 at. acido solforico	501, 16	10, 49
4 at. d'acqua combinata	224, 95	4, 71
8 at. d'acqua di cristallizzaz.	449, 92	9, 42
	4776, 34	100, 00

Perde a 120° questi otto atomi d' acqua di cristallizzazione, ma conserva l'acqua combinata.

Si ottiene un bisolfato di morfina, aggiungendo una quantità conveniente d' acido al sal neutro e togliendo l'eccesso d'acido coll' etere che non discioglie il bisolfato.

Nitrato di morfina. Per ottenerlo bisogna trattare la morfina coll' acido nitrico dilutissimo: cristallizza colla evaporazione in gruppi stellati: si discioglie in una volta e mezza il suo peso d'acqua.

Acetato di morfina. Questo sale cristallizza difficilmente; dà degli aghi che si riuniscono in fasci coll'evaporazione spontanea. Durante l'evaporazione perde una parte del suo acido. Pare possa perderlo spontaneamente anche quando è cristallizzato. La sua azione sull'economia animale deve quindi variare, secondo il suo stato d'alterazione, a cagione della gran differenza di solubilità che esiste, tra l'acetato che facilmente si discioglie e la morfina presso a poco insolubile in questo liquido. Pure questo sale è adoperato in medicina di preferenza a tutt'altro.

Idroclorato di morfina. Cristallizza in aghi e in cristalli piumosi. Esige 16 a 20 volte il suo peso d'acqua per disciogliersi, e quando si evapora tutta la massa, si fissa col raffreddamento. Lo si prepara saturando l'acido idroclorico liquido colla morfina.

Lo si ottiene ancora dirigendo una corrente d' acido idroclorico secco su della morfina disseccata. Così preparata contiene:

1 at. morfina	3600, 32	88, 7
1 at. acido idroclorico	455, 14	11 3
	4055, 46	100, 0

Clorato di morfina. Questo sale si prepara saturando la morfina coll' acido clorico. Cristallizza in lunghi prismi sottilissimi. Il calore lo decompone subitamente, lasciando un residuo che si gonfia e carbonizza. L' acido nitrico lo colora in giallo e non in rosso, come ciò ha luogo per gli altri sali di morfina.

Il fosfato acido di morfina cristallizza in cubi: il meconato non fu ottenuto cristallizzato. Quest' ultimo sale meriterebbe uno studio attento poichè sembra che la morfina esista sotto questa forma nell'oppio.

Gli altri sali non furono studiati e in generale le cognizioni che si hanno sulla morfina e le sue combinazioni non sono certo perfette.

Pelletier disse esservi nell'oppio una materia che chiama *paramorfina.*

Codeina.

Robiquet, *Ann. di chim. e fis.*, t. LI, p. 259.

3347. La codeina fu scoperta nel 1832 da Robiquet, esaminando il processo di Robertson per l'estrazione della morfina, processo che consiste nel macerar l'oppio nell'acqua, ridurre la soluzione a conveniente consistenza e decomporla col cloruro di calcio; si forma del meconato di calce che precipita, e della codeina che resta in dissoluzione. Si condensano i liquidi per cristallizzare i sali e si ripetono le cristallizzazioni per ottenerle perfettamente bianche. Si decompone l'idroclorato di morfina coll'ammoniaca, per isolar la morfina. Robiquet estrae la codeina dalle acque madri rimaste dopo precipitato la morfina. A separarla si concentrano le acque e si ottiene una massa cristallina che sottoposta al torchio trattasi coll'acqua bollente. Una parte soltanto disciogliesi e si depone col raffreddamento, in fiocchi setosi perfettamente bianchi.

Si trattano questi cristalli con una soluzione di potassa caustica. Si depone un idrato di codeina pulverulenta che si lava con piccola quantità d'acqua fredda, poi si fa seccare e si tratta coll'etere bollente. L'etere discioglie una parte di questa materia pulverulenta e la dissoluzione somministra coll'evaporazione spontanea lastrine radicate, dure e trasparenti, e dopo maggior tempo un residuo liquido quasi sciropposo. Aggiungendo un po' d'acqua a quest'ultimo, precipitasi immediatamente una quantità d'aghi bianchissimi, che si lavano con un po' d'acqua, dopo averli gettati sur un filtro: questi cristalli secchi formano la codeina pura.

Pelletier si è accertato che le acque madri ottenute col processo di Sertuerner contengono codeina.

Da cento libbre d'oppio se ne ritirano sei di codeina.

La codeina esposta al calore sur una lamina di platino, arde con fiamma: riscaldata in un tubo entra in fusione a 150° circa e si rappiglia in massa cristallina

col raffreddamento: diluita nell'acqua, manifesta una sensibilissima alcalinatà anche a freddo. È ben più solubile degli alcali già studiati.

1000 parti d'acqua ne disciolgono 12, 6 parti a 15°, 37 parti a 43° e 58, 8 parti a 100°.

Se si aggiunge dell'acqua bollente più che non possa discioglierne, l'eccesso entra in fusione e forma al pari della meconina uno strato oleoso in fondo al vaso: questa soluzione acquosa somministra, con un raffreddamento ben regolato, cristalli trasparenti e perfettamente determinati. La codeina è insolubile nelle dissoluzioni alcaline: si combina cogli acidi e forma sali definiti: il nitrato soprattutto cristallizza colla massima facilità. La tintura di noce di galla determina un copioso precipitato nella dissoluzione di codeina. Si distingue dalla morfina perchè l'acido nitrico non la colora in rosso e non diventa azzurro col percloruro di ferro.

Contiene allo stato secco, stando a Robiquet.

62 at. carbonio	2372, 12	72, 0
40 at. idrogeno	250, 00	7, 5
2 at. azoto	177, 02	5, 4
5 at. ossigeno	500, 00	15, 1
	3299, 14	100, 0

La codeina cristallizzata forma un idrato, composto di

1 at. codeina	3299, 14	93, 2
4 at. acqua	225, 00	6, 8
	3524, 14	100, 0

L'idroclorato di codeina, il solo fra i sali di questa base che siasi studiato contiene:

1 at. codeina	3299, 14	86, 2
1 at. ac. idroclorico	455, 14	13, 8
	3754, 28	100, 0

W. Gregory studiò l'azione esercitata dal nitrato di codeina sull'economia animale, e ha veduto che la dose di 4 o 6 grani, produce un eccitamento dello spirito a quello somigliante che i liquori inebrianti producono, accompagnato da tristi effetti in tutto il corpo. In capo a poche ore, questo stato è seguito da una penosa depressione con nausea e vomito. Kumel notò dal canto suo che la codeina perde molto dalla sua azione sugli organi, combinata che sia cogli acidi.

Narcotina.

Derosne, *Ann. di chim. e di fis.* t. XLV, pag. 257.
Robiquet, *Ann. di chim. e di fis.* t. V, pag. 275.
Robiquet, *Ann. di chim. e di fis.* t. LI., pag. 275.
Liebig, *Ann. di chim. e di fis.* t. LI. pag. 441.

3348. La narcotina si ottenne nel 1804 dal sig. Derosne; ma la natura di questo corpo, che si designava sotto il nome di sale di Derosne, fu mal conosciuta per lungo tempo. Il sig. Sartuerner la considerava come un meconato di morfina, e l' aveva confusa colla stessa morfina di Derosne. Nel 1817 il Robiquet provò che questi due alcali esistevano nell' oppio simultaneamente, e che possedevano proprietà distinte.

La narcotina non ha, come i corpi precedenti, la proprietà di ritornar azzurra la tintura dell' eliotropio rossa; tuttavia, siccome essa si combina agli acidi e produce sali cristallizzabili, si deve collocarla fra le basi vegetabili.

Generalmente si ottiene la narcotina coi processi che si descrissero per la preparazione della narcotina; essa si trova quasi sempre precipitata con quest' ultima materia; già si trattò del modo che si può praticare per isolarla.

Si può anche, secondo il Robiquet, estrarre direttamente dall' oppio la narcotina che vi si trova, trattando questo corpo coll' etere solforico purificato. Difatti è noto che la narcotina si scioglie nell' etere, e che questa proprietà è spesse fiate messa in uso per separar quest' alcali dalla morfina.

La narcotina pura essendo disciolta o nell'etere o nell' alcool bollente, si depone col raffreddamento in cristalli incolori, ordinariamente più grandi che i cristalli della morfina, o in pagliette perlate. Essa va in fusione ad una temperatura poco elevata, perde dell'acqua e si cristallizza raffreddandosi. E insolubile nell' acqua fredda, pochissimo nell' acqua bollente, assaissimo nell' etere e negli olii grassi. Non ha come la morfina un sapore amaro, nè produce l' azzurro coi sali di perossido di ferro.

Secondo il sig. Liebig la narcotina si compone di

80 at. carbonio	3057, 48	o	65, 27
40 at. idrogeno	247, 59		5, 32
2 at. azoto	177, 03		3, 18
12 at. ossigeno	1200, 00		25, 63
	4684, 10		100, 00

100 di narcotina si uniscono con 9, 52 d'acido idroclo-

rico secco, che dà per peso d'atomo il numero 4799, che s'accorda sufficientemente con quello che porge l'analisi.

I sali di narcotina poco si esaminarono. Si ottengono col disciogliere gli acidi diluiti in tanta narcotina quanta possono prenderne e coll'evaporare la dissoluzione. Essi sono più amari che i sali di morfina e arrossano la carta di tornasole.

L'idroclorato di narcotina è solubilissimo; pure si arriva ad ottenerlo cristallizzato. secondo il sig. Robiquet, lasciando in una stufa una soluzione di questo sale ridotto a consistenza sciroppsa. Dopo qualche tempo vi si formano dei gruppi disposti a raggi che più e più si estendono, e che finiscono coll'invadere il vaso sotto forma d'una massa opaca, composta di punte finissime e molto unite. Colla disseccazione questa massa si fa molto tenace, ed acquista una semi-trasparenza. Si ottengono cristalli molto meglio pronunciati, evaporando a secco l'idroclorato di narcotina sciolto nell'acqua e ripigliandolo coll'alcool bollente, che lo lascia deporre col raffreddamento in una massa cristallizzata.

Questo sale contiene

1 at. narcotina	4684, 10	91, 1
1 at. acido idroclorico	455, 14	8, 9
	5139, 24	100, 0

L'acido solforico diluito si combina colla narcotina e dà un solfato che si può avere cristallizzato.

L'acido acetico discoglie egualmente a freddo la narcotina; ma par ch'essa se ne separi tosto che si pone la dissoluzione in evaporazione: si pone a profitto questa proprietà per separar la narcotina dalla morfina, poichè l'acetato di morfina è più stabile. Se l'acetato di morfina esiste, è almeno certo che si decompone facilmente.

Gli altri sali che può produr la narcotina non sono stati ottenuti.

Narceina

PELLETIER *Ann. di chim. e di fis.* t. L, p. 262.

3349. La narceina è stata scoperta nel 1832 dal signor Pelletier all'occasione del suo interessante lavoro sull'analisi dell'oppio; alcuni dettagli su questa analisi faranno conoscere il processo che bisogna impiegare per ottenere la narceina.

Il sig. Pelletier trattò coll'acqua fredda, al modo solito, un chilogrammo d'oppio di Smirne; i liquidi risultanti da quest'operazione, dopo essere stati filtrati, furono sottoposti ad un'evaporazione assai limitata per ottenerne un estratto solido.

L'estratto d'oppio, ripreso coll'acqua distillata, si sciolse di bel nuovo, lasciando una materia splendente e cristallina. Questa materia era narcotina; e difatti in tal modo trattando l'estratto d'oppio coll'acqua, il sig. Derosne, l'ottenne la prima volta.

La soluzione d'estratto d'oppio da cui si era separata la narcotina se non tutta, almeno in gran parte, fu riscaldata a 100 gradi; vi si versò un leggier eccesso d'ammoniaca per precipitar la morfina, e si è mantenuta l'ebollizione per 10 minuti onde togliere per quanto fu possibile, l'eccesso d'alcali volatili. Col raffreddamento del liquido si cristallizzò la morfina. Questa morfina, come si sa, non è pura; poichè trattandola coll'etere la si separa dalla narcotina e da un'altra materia di cui si parlerà quanto prima sotto il nome di meconina.

Separata la massima parte della narcotina contenuta nella soluzione d'oppio, coll'ammoniaca, si concentrano i liquidi a metà della loro quantità. Col raffreddamento completo essi lasciano ancora una porzione di morfina: nel liquido si versa acqua di barite, e tosto si forma un precipitato di meconato di barite.

Si separa questo sale col filtrarlo, si aggiunge del sottocarbonato d'ammoniaco al liquido per separare l'eccesso di barite che racchiude, ed alzando la sua temperatura dopo averlo filtrato di nuovo, si toglie l'eccesso di sottocarbonato d'ammoniaco. Il liquido poi è evaporato a consistenza di sciroppo denso e posto per più giorni in un luogo fresco. Si rappiglia allora in una massa polposa sulla quale si vedono dei cristalli. Si mette questa massa ad asciugare, si spreme fortemente in lini; poscia si tratta coll'alcool a 40 gradi e bollente: essa in parte si scioglie.

I liquidi alcoolici, sottoposti alla distillazione e ridotti a piccol volume, danno col raffreddarsi una materia cristallina che si purifica, e si può averla bianchissima disciogliendola e cristallizzandola più volte. Questa materia è la narceina.

La meconina, altra sostanza cristallizzabile dell'oppio, sovente si trova mista con la narceina, che si separa col mezzo dell'etere, che sol discioglie la prima. Si rinviene pure la meconina in maggior parte nell'acque madri che hanno dato la narceina.

3350. La narceina pura si presenta sotto forma d'una materia bianca, setosa, in punte fine ed allungate. Quand'è cristallizzata nell'alcool s'ottengono cristalli più lisci, che sembrano prismi quadrilateri.

Questa sostanza non ha odore; il sapore è pochissimo amaro e possiede alcun che di metallico. Per isciogliere la narceina son necessarie 230 parti d'acqua bollente, e 375 d' acqua alla temperatura di 14 gradi. Fondesi a 92° circa, e si fissa in una massa bianca e molto lucida d' un aspetto cristallino. A 110° ingiallisce, e ad una temperatura più elevata si decompone; si scioglie più che la morfina e la narcotina.

Gli acidi minerali concentrati agiscono con molta energia su la narceina e l'alterano assaissimo. Gli stessi acidi diluiti d'acqua si combinano ad essa, ed alcuni danno origine a fenomeni degni di riflesso. L'acido idroclorico, per esempio, diluito del terzo del suo peso d'acqua all'istante in cui la tocca, dà alla narceina una tinta d'un bleu azzurro più o meno scuro, molto lucido. Se vogliasi aggiungere acqua bastevole per disciogliere il miscuglio si ha una soluzione affatto incolora. La tinta azzurra, prima di perdersi, si fa d'un rosso violaceo; questa tinta non si manifesta sempre, soprattutto quando l'acqua nella quale si discolgono i cristalli bleu non è acida: lasciando però evaporare a poco a poco la soluzione incolora, si ottiene una crosta roseo-violacea, che passa esteriormente al bleu, se non havvi troppo acido nel liquore. Se vi si trova acido in eccesso, la tinta diviene gialla e la materia è alterata. Assorbendo l'acqua dell'idroclorato di narceina incolora col cloruro di calce, vi si riproducono delle tinte rosee, violette ed azzurre. La narceina, producendo questi colori non soggiace pure ad alcuna alterazione; poichè trattando la dissoluzione con un alcali, essa si precipita colla combinazione salina con tutte le conosciute sue proprietà. Questi fenomeni hanno, come si vede, alcuni rapporti con quelli che produce il cloruro di cobalto.

L'acido solforico e l'acido nitrico diluiti producono i medesimi fenomeni dell'acido idroclorico. L'acido nitrico concentrato decompone la narceina e la trasformano in acido ossalico.

Al dir del sig. Pelletier la narceina contiene.

Carbonio	54, 12
Idrogeno	6, 52
Azoto	4, 33
Ossigeno	34, 42
	100, 00

Che s'accorda molto bene colla formola: $C^{64}\ I^{40}\ Az^{6}\ O^{16}$

Meconina.

Dublanc *giovine*, *Ann. di ch. e fis.* t. V, p. 49.
Couerbe » » t. 50, p. 336.

3351. La meconina fu tratta dall'oppio dal sig. Dublanc giovane ed in pari tempo dal sig. Couerbe, ai quali si deve tutto quello che si conosce di positivo intorno a questa sostanza.

Differisce dagli alcali vegetabili, non contenendo azoto.

Onde prepararla si taglia l'oppio in piccoli pezzi, e si tratta coll'acqua fredda finchè non si colora più sensibilmente; si filtrano le soluzioni e si evaporano alla consistenza di 8° dell'areometro di Baumè. Aggiungesi dell'ammoniaco diluito da 5 a 6 volte suo peso d'acqua, sino al termine del precipitato. Il precipitato che forma è complicatissimo, contenendo molta morfina e poca narcotina. Lo si separa col decantarlo dopo alcuni giorni; lavasi poscia, finchè le ultime acque siano quasi senzi colore.

Queste acque di lavatura e quelle nelle quali il deposito si è formato essendo riunite, si evaporano a mite calore fino alla consistenza sciropposa, e si lasciano in un luogo fresco per quindici o venti giorni. Scorso questo tempo si rinviene nel liquore una quantità di cristalli granulosi che si separano dall'acqua madre; si fan sgiocciolare e finalmente si disseccano a mite calore, dopo averli prima sottoposti alla pressione.

La massa ottenuta è brunastra, alcune volte rossiccia. Contiene, oltre la meconina, altre sostanze e particolarmente della narceina. Per estrarre la meconina si tratta coll'alcool a 36° bollente, finchè il dissolvente non paia più agire. Si riuniscono i liquori alcoolici e si distillano, finchè si riducano ad un terzo circa. Col raffreddamenio si forma un deposito cristallino, che rinchiude la meconina. Si spremono gli ottenuti cristalli, e si concentrano nuovamente le acque madri che somministrano nuovi cristalli di meconina impura.

Per purificare questi prodotti, si sciolgono nell'acqua bollente, aggiungendovi del carbone animale e filtrandoli. I cristalli deposti sono quasi bianchi ma contengono ancora della narceina. Si trattano coll'etere solforico che non discioglie che la meconina, essa si cristallizza in uno stato di perfetta purezza dietro l'evaporazione spontanea della soluzione. Il rimanente consiste in narceina quasi pura.

La meconina non si trova affatto intiera nelle acque ammoniacali che galleggiano sulla morfina; essa si pre-

cipita qualche volta nello stesso tempo di quest'ultima. Se ne può avere con reiterate lavature.

3352. Si ponno facilmente separare questi due corpi senza punto interrompere il processo che si deve tenere per aver la morfina. Difatti si dissecca il precipitato ottenuto coll'ammoniaca col mezzo dell'alcool a 36° bollente, ponendosi la dissoluzione in luogo fresco. La morfina cristallizza con una data quantità di narcotina. La meconina resta nel liquido; si distilla quasi la metà per separarne ancora molta morfina che si unisce alla prima. Si concentra di nuovo l'alcool rimasto, e si abbandona ad una terza e qualche fiata alla quarta cristallizzazione; ottengonsi cristalli bruni che si trattano coll'etere solforico, che discioglie la meconina e la narcotina. Si evapora l'etere e si tratta il residuo coll'acqua bollente ed il carbone animale: l'acqua non discioglie che la meconina che si fa cristallizzare, e che si tratta di nuovo coll'etere, per condurla ad uno stato di assoluta purezza.

L'oppio non dà generalmente che una piccolissima quantità di meconina; difatti bisogna operare su dodici libbre d'oppio per ottenerne una sufficiente quantità. Operando con cura si può averne un mezzo grano per un chilogrammo d'oppio impiegato. L'oppio che sembra il più idoneo alla sua estrazione, è quello che si conosce in commercio sotto il nome d'oppio di Smirne. Trovansi alcune varietà d'oppio che non ne forniscono affatto.

3353. La meconina è intieramente bianca, senza odore, di nessun sapore alla prima, poi tosto diventa d'un'agrezza sensibilissima; può sciogliersi nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, e cristallizzarsi benissimo nell'uno o nell'altro di questi liquidi. Essa cristallizza in prismi a sei faccie, terminati da sommità diedre.

Esposta ad una temperatura di 70° c., la meconina si fonde e si converte in un liquido incoloro, affatto limpido. A 155° distillasi senza alterazione, e col raffreddarsi forma una massa bianca che offre l'aspetto del grasso.

È poco solubile nell'acqua a temperatura ordinaria, ma molto coll'acqua calda; esige difatto 265 parti d'acqua fredda per isciogliersi, e 18 soltanto d'acqua bollente.

L'acido solforico diluito d'un quarto o della metà del suo peso, discioglie a freddo la meconina, la soluzione è limpida e incolora: se si riscalda a troppo mite calore, la meconina è alterata; formansi delle strisce verdastre, e tosto il liquido appare d'un bel verde cupo, se versasi nel liquido dell'alcool, diventa roseo. Cacciando l'al-

cool col calore, ritorna il verde; se aggiungi dell'acqua al liquor verde, se ne precipita all'istante una materia a fiocchi, che non si discioglie nell'acido debole, anche coll'ebollizione. Frattanto il liquore filtrato è roseo, ritorna verde con la concentrazione, e precipita di nuovo nell'acqua.

La materia bruno-marrone così ottenuta si scioglie nell'acido solforico concentrato, ch'essa colora in verde col mezzo di un mite calore; è insolubile nell'acqua e si discioglie prestamente al contrario nell'alcool e nell'etere solforico, ch'essa colora in roseo cupo.

A temperatura ordinaria, l'acido nitrico concentrato discioglie la meconina che è alterata, e la dissoluzione prende un colore giallo chiaro. Riscaldandosi, l'acido si ritira senza mostrarsi gaz nitroso, e formansi cristalli giallastri, che purificati, si presentano sotto forma di lunghi prismi a quattro faccie ed a base quadrata. È un nuovo prodotto che non fu ancor studiato.

Il cloro decompone egualmente la meconina bruna e la colora d'un rosso di sangue. Col raffreddamento, il colore perde la propria intensità, e la massa si rapprende in cristalli aguzzi strettissimi. Per apprezzare esattamente il genere d'alterazione che la meconina ha subito in queste diverse prove, abbisognerebbero novelle ricerche. Il signor Coucrbe ha dato su questo soggetto alcuni dettagli, che qui sopprimiamo, perchè le di lui esperienze sono state fatte su troppo piccola quantità di materia.

Secondo il sig. Couerbe la meconina contiene: C^{18} I^{8} O^{4} cioè,

Carbonio	60, 23
Idrogeno	4, 74
Ossigeno	35, 03
	100, 00

Delfina.

Lassaigne e Fenuelle, *Ann. di chim. e fis.* t. XII, p. 358.
Brandes, *Schw*, t. XXV, p. 369.
Fenuelle, *Giorn. di farmacia.* t. IX, p. 4.
Couerbe, *Ann. di Chim. e fis.* t. LII, p. 359.

3354. La delfina è stata scoperta nel 1819 dai sigg. Lassaigne e Fenuelle nei grani della stafisagra (*delphinium staphysagria*). Essa si ottenne quasi nello stesso tempo dal signor Brandes in Germania.

a) Il processo dei sigg. Lassaigne e Fenuelle consiste a trattare i grani pestati coll'acqua, ravvicinare i liquori filtrati e trattarli coll'acetato neutro di piombo, poi col sotto-acetato.

Si separa l'eccesso di piombo coll'idrogeno solfurato e si evapora a disseccamento. Nel tempo della concentrazione del liqnore, si separa una sostanza bruna, che diviene fragile come una resina col raffreddarsi e che si lava coll'acqua fino che questo liquido cessi di colorarsi.

Si fa bollire qnesta sostanza in una sufficiente quantità d'acqua con magnesia: si raccoglie il precipitato in un filtro, poi si tratta coll'alcool a 40°. Si ottiene coll'evaporazione spontanea del liquore alcoolico una materia bianca, d'un aspetto polveroso e presenta qnalche punta cristlalina: è la delfina ancora impura. Questo processo è poco produttivo.

b) Il sig. Couerbe indica un altro metodo. Si pesta la semente per ridnrla in pasta, e si dissecca coll'alcool a 36° bollente, sommettendola poi alla distillazione.

Si ottiene un estratto di un rosso nerastro, assai grasso ed acrissimo. Lo si fa bollire con acqua acidulata d'acido solforico, finchè non si colori più sensibilmente o meglio, finchè un alcali minerale, versato nel liquore, non dia qualche precipitato. Con questo mezzo si toglie tutta la delfina allo stato di solfato impuro, e si separa una gran quantità di grasso che si abbandona. Versando una soluzione di potassa o d'ammoniaco nel solfato di delfina impura, si precipita questa base. La si tratta coll'alcool bollente ed il nero animale; si filtra il liquorc e si evapora per ottenerne la delfina. A questo stato non è ancora del tutto pura. Una libbra di stafisagra può dare dai 55 ai 60 gradi di questa delfina impura.

Per purificarla la si fa sciogliare nell'acqua acidulata coll'acido solforico, si filtra la dissoluzione e vi si versa a goccia a goccia dell'acido nitrico diluito per metà del suo peso d'acqua; si precipita così una materia resinosa rossa o nera; e il liqnido divenuto acidissimo perde tutto il colore; si aggiunge dell'acido finchè cessa di precipitarsi. Bisogna che il solfato sia diluito d'acqua in quantità assai grande, senza di che la resina precipitandosi, si trae dietro la delfina; si lascia allora tutto in riposo per ventiquattr'ore. Scorso questo tempo, la materia resinosa si è portata al fondo del vetro. Si versa il liquido, e si decompongono il solfato della delfina che contiene col mezzo della potassa diluita. Il precipitato è ripreso coll'alcool a 40°; la soluzione essendo filtrata e distillata, si ottiene nna materia d'aspetto resinosa leggermente giallastra. La si tratta coll'acqua distillata bollente per separarne un pò di nitro. La si riprende infine coll'etere, che discioglie la delfina pura che si ritira coll'evaporazione. Il

residuo insolubile nell' etere d'un'agrezza assai forte: è lo *staphysaine*, di cui fra poco si parlerà.

c) Il sig. Berzelius indica il metodo seguente come di facile esecuzione. Si fanno digerire i grani con acqua acidulata coll'acido solforico, si precipita il liquore acido con un alcali o colla magnesia, e si fa bollire il precipitato lavato e secco con alcool che discioglie la morfina. Per scolorarla affatto basta farla bollire allo stato di sale con carbone animale, e precipitarla coll'ammoniaco caustico, essa prende la forma del ghiaccio. Sciolta coll' alcool e raccolta coll' evaporazione, fassi in polvere cristallina, che diventa opaca colla disseccazione.

3355. La delfina quando è pura dà un po' d'ambra; essa è solida, solubile nell'etere, e più ancora nell'alcool, appena però nell'acqua a qualunque temperatura. Il suo sapore è insoportabile per la sua agrezza che s'attacca alla gola e che dura molto tempo; non si cristallizza. Entra in fusione a 120° c. Una temperatura maggiore la decompone e la carbonizza.

Gli acidi diluiti la disciolgono senza alterarla. Concentrati, la decompongono. L'acido solforico la fa vermiglia prima, poi la carbonizza. L'acido nitrico non la scioglie troppo bene a temperatura ordinaria, ma col caldo le fa perdere la sua proprietà, e la trasforma in una resina amara ed acida.

Il cloro a temperatura ordinaria non opera su di essa ma a 150° o 160° vi si apprende vivamente, la fa divenir verde, e poi bruno-cupo rendendola eccessivamente fragile. Si forma dall'acido idroclorico, e la massa che era solubile nell'alcool, non la è più che in parte; l'etere discioglie un'altra parte di questa materia, rimane in fine un avanzo polveroso d'un colore castagno cupo.

Giusta il sig. Couerbe, la delfina pura è composta di

54 at. carbonato	2063, 82	77, 00
38 at. idrogeno	237, 12	8, 89
2 at. azoto	177, 03	6, 61
2 at. ossigeno	200, 00	7, 50
	2677, 97	100, 00

La delfina pura disciolta nell'alcool fa verde il sciroppo di viola, e ritorna bleu la tintura dell'elitropio rosso. Forma cogli acidi dei sali che sono in generale assai solubili e che possedono un sapore molto amaro ed acre. Questi sali furono finora poco studiati.

3356. *Solfato di delfina.* A quel che dice il sig. Fenuel-

le, ne esistono due: un sale neutro ed uno basico contenente una metà meno di acido solforico.

Quando si satura la delfina coll'acido solforico che si evapora in sale all'aria libera, si ottiene una massa trasparente, dura, simile alla gomma, che con facilità si discioglie nell'acqua e nell'alcool. La dissoluzione ha un sapore amaro, poscia acrissimo. La sensazione d'agrezza che si prova sulla lingua e sulle labbra dura più ore.

Nitrato di delfina. La delfina saturata coll'acido nitrico debole dà una dissoluzione incolora; concentrandola, prende un color giallo: quando è secca presenta un aspetto cristallino, mantenendo lo stesso colore.

L'idroclorato di delfina è liquido. L'ossalato si presenta sotto forma di fogliette bianche, possedendo come gli altri sali, un sapore molto acre.

Staphysain. Stafigena.

3357. Questa materia è solubile a temperatura ordinaria, leggermente giallastra, entra in fusione a 200° c. Ad una maggior temperatura si decompone, lascia molto carbone e sviluppa prodotti ammoniacali.

L'acido nitrico coll'influenza del calore la trasforma in una resina amara, acida. Il cloro a temperatura ordinaria non agisce su di essa, ma a 150° l'altera, la rende di color più carico, fragilissima e le toglie il sapor acre; il prodotto è in parte solubile nell'etere e nell'alcool, ed il liquido è privo affatto d'agrezza.

Gli acidi diluiti la disciolgono come gli alcali organici, ma senza dare vere combinazioni saline. L'acqua discioglie qualche millesimo di questo corpo, ed acquista un acre sapore.

Secondo il sig. Couerbe contiene C^{64} I^{46} Az^{2} O^{4} ciò che la ravvicina alle basi organiche.

Veratrina.

Pelletier e Caventou *Ann. di chim. e fis.*, t. XIV, p. 69.
Meisner, *Giorn. di Schw*, t. XXV, p. 377.
Pelletier e Dumas, *Ann. di chim. e fis.* t. XXIV, p. 163.
Couerbe » t. LII, p. 352.

3358. La veratrina fu scoperta nel 1819 dai sigg. Pelletier e Caventou, e quasi nell'istess'epoca dal sig. Maisner in Germania. Essa si rinviene nell'elleboro bianco (*veratrum album*), nella sabadiglia (*veratrum sabadilla*), e forse in altre piante di questo genere.

I sigg. Pelletier e Caventou per estrarre la veratrina

dalla sabadiglia trattano questa semente coll'etere solforico che discioglie una materia grassa, un acido volatile cristallizzabile e diversi altri principii. Essi riprendono il resto coll'alcool bollente ed ottengono delle tinture colorate in bruno cupo, che si filtrano e che si riducono ad una consistenza d'estratto con l'evaporazione.

Si riprende questo estratto coll'acqua fredda che discioglie tutto tranne una piccola quantità di materia grassa che si separa colla filtrazione. La soluzione, essendo evaporata lentamente e filtrata di nuovo, vi si versa dell'acetato di piombo che dà un precipitato giallastro abbondante; il liquore diventa quasi incoloro. Questo essendo separato dal precipitato, vi si fa passare una corrente d'idrogeno solforato per precipitare il piombo rimastovi. Essendo il liquore filtrato ed evaporato di bel nuovo, lo si tratta colla magnesia.

Il precipitato di magnesia è diluito coll'alcool bollente. Distillando quest'alcool, si ottiene una materia polverosa, dapprima gialla, ma che può diventar perfettamente bianca colle dissoluzioni nell'alcool e le precipitazioni nell'acqua. Questa materia bianca è la veratrina ancora impura.

Il sig. Couerbe usò per la sabadiglia il trattamento che si descrisse per l'estrazione della delfina. La veratrina si ottiene allora facilmente, e ciascuna libbra di sabadiglia dà un grosso di veratrina gregia.

3359. La veratrina, ottenuta con questi processi, si presenta sotto forma d'una resina gialla friabile e fusibile; divisa, ella par bianca; ma è ben lungi dall'esser pura, poichè se si discioglie, sia nell'alcool, sia nell'acqua acidulata, colora fortemente in giallo le dissoluzioni. Per purificarla, la si discioglie nell'acido solforico debolissimo, si diluisce nell'acqua e si tratta il solfato di veratrina in modo che s'ottiene in questo stato, con qualche goccia d'acido nitrico, che produce un abbondante precipitato nero e vischioso. Decantando il liquido e decomponendolo colla potassa diluita d'acqua si ottiene una materia alcalina, che basta lavare nell'acqua fredda e riprendere coll'alcool a 40° bollente per dividerla da tutto il sale inorganico.

Ma essa non è pura ancora, e contiene almeno tre sostanze di cui una puossi cristallizzare. Per isolarle, si tratta la massa ottenuta coll'acqua bollente; questo liquido si colora in giallo e discioglie due materie. L'una, che è cristallizzabile, si depone col raffreddamento sotto forma di cristalli leggermente rosei. È la *sabadiglina*. L'acqua ma-

dre non ritiene che alcune tracce di questa materia. Ma rinchiude ancora una sostanza che si separa, a misura che l'acqua si concentra, sotto forma di piccole gocce oleose nuotanti sul liquido; un'evaporazione completa dà a questa materia resinosa un colore rossastro, acrissimo, chiamata resinigomma di sabadiglina dal sig. Couerbe.

Dopo questo trattamento coll'acqua, l'estratto alcalino, è ripreso coll'etere puro, finchè questo liquido più non intacchi alcuna cosa. Le dissoluzioni esposte all'aria libera lasciano una materia quasi bianca, simile alla pece, che diventa fragile riscaldata un poco nel vuoto. Questa è la veratrina pura.

Finalmente il residuo insolubile nell'acqua e nell'etere solforico è ripreso coll'alcool, che lo discioglie, e lascia dietro l'evaporazione una resina particolare che Couerbe chiama veratrino.

3360. Allo stato di purezza la veratrina si presenta sotto forma d'una resina quasi bianca e non cristallizzabile, solida, friabile e fusibile alla temperatura di 115°. Questo corpo reagisce a mo' degli alcali su la tintura di tornasole rossa. Si combina agli acidi, li satura, e forma con parecchi di essi dei sali cristallizzabili. È quasi insolubile nell'acqua; l'alcool e l'etere sono i suoi migliori dissolventi.

La veratrina non ha odore, ma avvicinata alle membrane nasali, essa provoca violenti sternuti; una quantità imponderabile produce quest'effetto in massimo grado. Il suo sapore è d'una agrezza estrema, ma senza miscuglio d'amaro. A dosi piccolissime, dà origine ad orribili vomiti irritando le membrane mucose; alcuni grani bastano a far morire.

La veratrina racchiude, secondo Couerbe.

68 at. carbonio	2598, 89	71, 24
43 at. idrogeno	268, 32	7, 51
2 at. azoto	177, 03	4, 85
6 at. ossigeno	600, 00	16, 39
	3644, 22	100, 00

La veratrina forma cogli acidi dei sali che cristallizzano difficilmente; il solfato e l'idroclorato sono i soli che si ottennero a questo stato.

Solfato di veratrina. Si forma triturando questa base in un po' d'acqua acidulata coll'acido solforico; la massa s'attacca, si condensa e prende un aspetto spumoso; si aggiunge allora un po' più d'acqua, e si riscalda a bagno

maria per ottenere una dissoluzione perfetta. Questa si cristallizza con evaporazione spontanea, in lunghi aghi acutissimi che sembrano prismi a quattro faccie. Quando si riscalda questo sale, fonde, perde la sua acqua di cristallizzazione, e si carbonizza sviluppandosi vapori bianchi misti d'acido solforoso. Si compone, a quanto dice Couerbe, d'un atomo d'acido, uno di base e quattro di acqua che perde col calore.

Clorato di veratrina. Non si è ottenuto cristallizzato. Coll'evaporazione si riduce in uno strato d'aspetto gommoso e d'odore di succino.

Jodato di veratrina. Prende colla disseccazione apparenza d'una materia gommosa senza forma cristallina.

Idroclorato di veratrina. Quando si fa passare una corrente di gaz acido idroclorico su la veratrina, e che si discioglie la massa nell' acqua, oppure che si satura quest' alcali con l'acido idroclorico molto ben diluito di acqua, le soluzioni abbandonate a loro stesse danno nell'un caso e nell' altro cristalli d'idroclorato. Essi sono meno duri e meno lunghi dei cristalli del solfato della stessa base.

L'idroclorato di veratrina è solubilissimo nell'acqua e nell' alcool; esso si decompone assai facilmente col caldo, e contiene un atomo di base e quattro volumi di acido.

3361. *Veratrino.* Couerbe indica sotto un tal nome un corpo bruno, insolubile nell'etere e nell'acqua, ottenuto nella purificazione della veratrina. È solido alla temperatura ordinaria e liquido a 185° c. Col riscaldarlo molto si decompone dando prodotti azotici. Si combina cogli acidi diluiti senza saturarli, e produce alcune combinazioni saline cristallizzabili. Contiene: $C^{56}\ I^{36}\ Az^{2}\ O^{6}$.

Sabadiglina. La sabadiglina, altra materia ottenuta da Couerbe nella purificazione della veratrina gregia, si presenta sotto forma di piccoli cristalli radiati.

Questa sostanza è bianca, d'un'agrezza insopportabile, il calore la decompone senza sublimarla; comincia ad entrare in fusione a 200°. Allora prende un aspetto resinoso o brunastro. Innalzando la temperatura diventa nera e si decompone affatto, lasciando un carbone considerabile.

L' acqua calda discioglie molto bene la sabadiglina, e la lascia deporre sotto forma di cristalli a misura che si raffredda; onde la cristallizzazione si manifesti fa di mestieri che la soluzione abbia un certo grado di concentrazione, e che contenga della resinigomma.

L'alcool, suo miglior dissolvente, ne scioglie più volte il suo peso, ma non la lascia cristallizzare; l'etere non ne discioglie.

L'acido solforico concentrato l'annerisce e la carbonizza; diluito convenevolmente, forma colla sabadiglina un solfato cristallizzabile. L'acido idroclorico produce lo stesso effetto e dà un idroclorato.

La sabadiglina è alcalina; satura una quantità d'acido assai grande. Couerbe le assegna la formola seguente: $C^{40} I^{26} Az^{2} O^{5} + I^{4} O^{2}$. Essa perde quest' acqua a 180° nel vuoto.

3362. *Resinigomma*. Finalmente la terza sostanza ottenuta da Couerbe nella purificazione della veratrina, è solubilissima nell'acqua, rossastra, atta ad acquistare nel vuoto, quando leggermente si scalda, un'apparenza spugnosa ed una friabilità perfetta; possiede caratteri alcalini; satura press'a poco tanto acido quanto la sabadiglina, ma non cristallizza come essa allo stato salino. Gli alcali la precipitano sempre dalle combinazioni saline, e non si combinano con essa. Entra in fusione a 165°.

L'alcool discioglie questo corpo con grandissima facilità; l'etere non ne discioglie che tracce.

Gli acidi nitrico, solforico ed idroclorico non producono nulla di particolare, agendo su questa materia.

La sua composizione è assai rimarchevole; poichè è rappresentata, secondo Couerbe, da $C^{40} I^{28} Az^{2} O^{6}$, cioè da un atomo di sabadiglina, che avrebbe fissati due atomi d'acqua. È a desiderarsi che questi due corpi siano confrontati con diligenza.

Atropina

Vauquelin, *Ann. di chim.* t. LXXII, p. 53.
Brandes, *Schwegg. Giorn.* t. XXVIII, p. 9.
Runge, *Ann. di chim. e fis.* t. XXVII, p. 32.
Tilloy, *Giorn. di farm.* t. XIV, p. 658.
Ranque e Simonin, *Giorn. gen. di medic.*, n. 103, p. 36.
Main, *Giorn. di farm.*, t. XX, p. 87.

3363. Vaquelin aveva tentato nel 1809 un'analisi della belladonna, ed aveva trovato nel succo di questa pianta del cloruro di potassio, del nitrato, del solfato, dell'ossalato, e dell'acetato di potassa, dell'albumina; infine un prodotto estrattivo solubile nell'alcool e contenente la materia attiva della belladonna.

Nel 1819 il sig. Brandes fè conoscere l'esistenza d'un alcali in questa pianta; ma si pose in dubbio più tardi questa scoperta. Tali dubbiezza parvero tolte quando il

sig. Runge provò che gli alcali caustici i più deboli distruggono la daturina. Bisogna dunque evitarne l'impiego nella sua preparazione. Su questa osservazione basa il processo seguente del sig. Mein.

Si prendono ventiquattro porzioni di radici di belladonna, proveniente da piante di due a tre anni; si riducono in finissima polvere, e si pongono ad ammollire con 60 parti d'alcool a 86 centesimi. Si prolunga il contatto per più giorni, si comprime fortemente, e si tratta di nuovo il residuo con altrettanta quantità d'alcool. Le tinture essendo riunite e filtrate vi si aggiunge una porzione di calce spenta, e si lascia il miscuglio per ventiquattr'ore. Dopo filtrato il liquore, vi si aggiunge dell'acido solforico diluito, goccia a goccia, finchè ve ne sia una piccola dose. Si precipita del solfato di calce, ciò che obbliga a filtrare ancora una volta.

Si distilla il liquore a metà od anche un poco più, si aggiungono all'avanzo sei ad otto parti d'acqua, e si riscalda finchè tutto l'alcool siasi sviluppato. Si concentra il liquido con precauzione sino ad un terzo. Quando è freddo vi si aggiugne goccia a goccia una soluzione concentrata di carbonato di potassa, finchè il liquore più non si turbi; il miscuglio si lascia in riposo per qualche ora.

Se il liquore ha molta altropina si rappiglia ordinariamente in una massa gelatinosa, dopo qualche tempo di riposo. Si filtrano o decantano le acque madri con precauzione, e vi si aggiunge del carbonato di potassa fino a che più non si turbino.

Il miscuglio abbandonato a sè stesso si fa tosto ghiaccio, ed offre sovente alla superficie e nella massa delle punte bianche stellate d'atropina cristallizzata. Coll'agitazione la massa gelatinosa abbandona delle acque madri che si separano colla compressione, entro fogli di carta asciugante.

L'atropina gregia ed umida perderebbe molto col lavarla nell'acqua; la si fa seccare, e se ne forma una pasta coll'acqua; si toglie quest'acqua colla compressione entro una doppia carta, e di nuovo si fa asciugare il resto.

Si discioglie questo in cinque volte il suo peso d'alcool, si filtra la dissoluzione e vi si aggiunge sei ad otto volte il suo volume d'acqua pura. Il liquor diventa lattiginoso con quest'aggiunta, o prende tosto quest'aspetto coll'evaporazione dell'alcool in eccesso. In capo a ventiquatt'ore

si rinviene l'altropina in cristalli d'un giallo chiaro; lavatala con qualche goccia d'acqua la si asciuga su carta asciugante.

La radice di belladonna dà circa tre millesimi del suo peso d'altropina pura.

3364. Questa base è bianca, cristallizzata in prismi trasparenti, dotati d'uno splendore setoso. È inodora, solubile nell'alcool assoluto e nell'etere solforico, che ne prende più col caldo che col freddo. L'acqua alla temperatura ordinaria non ne scioglie che poca quantità, 1/500 circa; a caldo ne scoglie di più. Questa soluzione possiede un'amarezza disaggradevolissima, e fa azzurra la carta di tornasole arrossata con un acido. Questa soluzione, anche moltissimo diluita, posta sull'occhio, ne dilata la pupilla assai prestamente ed in modo durevole.

L'atropina non si volatilizza alla temperatura dell'acqua bollente; ma ad una temperatura più elevata, fondesi, poi si trasforma in vapori che si condensano in uno strato. Riscaldata all'aria, fondesi, spargendo vapori empireumatici, ed abbrucia con una fiamma d'un giallo chiaro poco fuliginoso.

Poco l'altera il cloro; forma cogli acidi dei composti definiti: l'acetato ed il solfato hanno maggior tendenza a cristallizzare che l'idroclorato o il nitrato. La potassa pura la precipita dalle sue dissoluzioni saline; lo stesso dicasi dell'ammoniaca caustica.

La soluzione acquosa d'altropina dà un precipitato bianco ed abbondante con l'infusione di noce di galla. Precipita in color giallo di limone col cloruro d'oro, ed in color isabella colla soluzione di platino.

La maniera d'agire del cloruro d'oro leggermente acido sembra caratteristica. Il precipitato giallo cedrato prende difatti, dopo qualche tempo di riposo, una forma cristallina, e consiste verisimilmente in un composto d'idroclorato d'atropina e di cloruro d'oro.

L'acido solforico concentrato, gli acidi nitrico ed idroclorico disciolgono i cristalli d'atropina senza perdita di gaz: queste dissoluzioni sono incolore. Col calore l'acido solforico s'abbruna un poco; l'acido nitrico prende una tinta giallo-chiara, e l'acido idroclorico non prende alcun colore.

Riscaldata con potassa idratata, l'atropina lascia svilupparé abbondanti vapori ammoniacali. Col freddo ed in dissoluzione moltissimo diluita, la potassa, la soda ed anche la calce distruggono questa base, che è sostituita da un

prodotto solubile negli acidi; ma incristallizzabile e senza azione su la pupilla.

Col semplice contatto coll'acqua e coll'aria a temperatura ordinaria, l'atropina perde la proprietà di cristallizzarsi; i cristalli già formati scompaiono; il liquido prende una tinta gialla, e lascia un residuo incristallizzabile, solubile in tutte le proporzioni nell'acqua. Alterata così la atropina contrae un odore narcotico che cagiona nausea. Del resto poi l'alterazione è poco considerabile; l'alcali è come prima velenoso, e se si combina con un acido, e trattasi la dissoluzione col carbone animale, gli alcali precipitano dell'atropina solida e cristallizzabile.

Secondo Liebig l'atropina è composta:

136 at. carbonio	5203, 36	77, 2
48 at. idrogeno	287, 50	5, 1
2 at. azoto	177, 02	2, 6
12 at. ossigeno	1200, 00	16, 1
	6867, 88	100, 0

Giusquiamina.

Brandes, *Schweigg Giorn.*, t. XXVIII, p. 91.
Doebereiner, » » 105
Lindbergson, *Scher. Ann.*, t. VIII, p. 60.
Geiger *ed* Hesse, *Giorn. di farm.*, t. XX, p. 92.

3365. La giusquiamina fu trovata da Brandes nel giusquiamo *Hyoscyamus niger*. L'estrarla è difficile per la subita alterazione a cui soggiace col contatto dell'aria e degli alcali liberi; essa è solubile nell'acqua in tutte le proporzioni.

Per ottenerla si trattano i semi di giusquiamo coll'alcool, con o senza aggiunta d'acido. Si fanno evaporare i liquidi, si trattano colla calce e si riprende il precipitato così ottenuto coll'acido solforico. Si concentra il liqnore, che contiene il solfato di giusquiamina e vi si aggiunge una dose di carbonato di soda polverizzato. Si precipita così la giusqniamina, che si priva rapidamente della dissolnzione alcalina, sommettendola alla pressione o sciogliendola coll'alcool assoluto; si tratta il liquido filtrato colla calce ed il carbone animale. Si ritira la maggior parte dell'alcool ad un mite calore, aggiugnendovi un po' d'acqua.

Se la giusquiamina non è ancora incolora, bisogna combinarla di nuovo con un acido, e trattarla col carbone e colla calce. Il prodotto è debolissimo.

La giusquiamina purissima cristallizza lentamente in aghi incolori, trasparenti, d'un lucido setoso, aggruppati o disposti a stelle. Questi cristalli non hanno odore, son poco solubili nell'acqua, più solubili però di quelli d'atropina. Il sapore della giusquiamina è acre, disaggradevole, simile a quello del tabacco, e velenosissimo. La menoma quantità avvicinata all'occhio cagiona, ed anche rapidamente, una dilatazione alla pupilla che dura moltissimo tempo.

Essendo umida è alcalina. Distillata con precauzione, la giusquiamina si volatilizza, ed allora sembra non subire che una leggera alterazione; pure se ne decompone una parte in questa operazione, e se ne sviluppano vapori ammoniacali. Quando si riscalda coll'acqua, volatizzasi pure una piccola porzione; il liquido distillato è un poco alcalino e dilata la pnpilla, ma la maggior parte non si volatilizza.

Riscaldato con alcali fissi idratati, si decompone affatto con perdita d'ammoniaco. La soluzione acquea di giusquiamina mischiata di tintura d'iodio, prende il colore dello scarlatto. Dà un precipitato bianco abbondante colla tintura di noce vomica, un precipitato bianco giallastro con la dissoluzione d'oro, e non ne dà con quello di platino.

I sali di giusquiamina sono neutri, cristallizzano e sono velenosi quanto la giusquiamina pura; la loro soluzione acquosa comportasi coi reattivi indicati come quella dell'alcali stesso.

La giusquiamina è solubilissima tanto nell'alcool, quanto nell'etere.

Daturina.

Brandes, *Gior. di farm.* t. VI, p. 47 e 250.
Lindbergson, Scher. *Ann.* t. VIII, p. 147.
Geiger *ed* Hesse, *Giorn. di farm.* t. XX, p. 94.
Simes, " t. XX, p. 101.

3366. La daturina si rinvenne da Brandes nel 1819 esaminando i semi della *datura stramonium.*

I sigg. Geiger ed Hesse estrassero questa base con un processo simile a quello indicato per la giusquiamina. L'applicazione ne è anche più facile, perchè la daturina ha maggior tendenza a prendere una forma solida.

Il signor Simes prende una libbra di polvere fina di semi di stramonio e la fa bollire per un'ora in tre pinte d'alcool debole. Il liquore essendo filtrato ancora caldo, vi si aggiungono quattro grossi di magnesia, e si agita il miscuglio di tanto in tanto per ventiquattr'ore. Raccolto

il precipitato si fa bollire per alcuni minuti con dodici once d'alcool, si filtra, si tratta col carbone animale, e si ottiene un nuovo liquore trasparente e quasi senza colore. Ridotto a metà, ed abbandonato fino al domani, lascia deporre dei globi d'olio e dei cristalli di daturina incolori. L'evaporazione, essendo spontaneamente continuata, nuovi cristalli di daturina si depositano, misti con olio e con una materia resinosa.

Riprendendo la daturina gregia con acqua acidulata ed il carbone animale, precipitando la dissoluzione colla magnesia, trattando il precipitato coll'alcool, dà la base pura.

La daturina cristallizza in prismi quadrilateri, incolori, brillanti ed aggruppati. Non ha odore, il sapore prima è un pochetto amaro, diventa assai acre da poi, come quello del tabacco. È velenosissima; l'ottava parte d'un grano basta a far morire un passero in tre ore. Avvicinata all'occhio cagiona una dilatazione forte e persistente della pupilla, che può durare otto giorni ed anche più.

La daturina, sciolta nell'acqua offre una reazione alcalina notevolissima. Riscaldandola con precauzione, si volatilizza in parte, senza alterarsi, sotto forma di nubi bianche, ma una parte si perde dando dell'ammoniaca. Scaldata con acqua non volatilizza più. Quando si sommette all'azione degli alcali fissi idratati, a caldo, si decompone sviluppando vapori ammoniacali.

È poco solubile nell'acqua; esige 280 parti d'acqua circa, a temperatura ordinaria, e 72 a calore d'ebollizione; la soluzione s'intorbida col raffreddarsi senza che la daturina si cristallizzi. Tuttavia essa non s'altera tanto facilmente col suo contatto con l'acqua, quanto l'atropina e la giusquiamina. Coll'evaporazione rapida della soluzione acquosa, non s'ottengono sulle prime cristalli, ma se si inumidisce la massa amorfa, o pure si proceda nell'evaporazione spontanea, producons i nuovi cristalli.

La soluzione acquosa di daturina si comporta con i reattivi come quella della giusquiamina. Questa base è assai solubile nell'alcool, massime a caldo; lo è poco nell'etere.

I sali di daturina danno bellissimi cristalli; sono in genere inalterabili e solubili; l'azione loro è velenosissima. La loro soluzione acquosa si comporta coi reattivi, come quella della daturina pura. Le basi minerali solubili precipitano la daturina sotto forma di fiocchi bianchi quando il liquore non è troppo diluito.

L'atropina, la giusquiamina e la daturina differiscono sì poco, che uno studio profondo di queste basi potrebbe benissimo condurre a riunirle. Esse meritano l'attenzione dei chimici per l'alterazione facile che provano per parte degli alcali idratati, fenomeno che avvicinandoli agli amidi, mette sulla via di qualche scoperta importante circa la natura intima degli alcali organici.

Solanina.

Desfosses, *Giorn. di farm.*, t. VI, p. 314 e t. VII, p. 414.

Payen e Chevallier, *Giorn. di chim. med.*, t. I, p. 517.

Otto, *Giorn. di farm.*, t. XX, p. 96.

3367. La solanina fu trovata dal signor Desfosses nelle coccole della morella e in quelle del pomo di terra. La si rinvenne nelle coccole di più specie di solano, ed in particolare nella dolce-amara.

Per ottenerla basta estrarre il succo delle coccole mature ed aggiungervi dell'ammoniaca; la solanina si precipita in polvere grigiastra. La si ridiscioglie coll' alcool bollente, al quale s'agginnge un po' di carbone animale, si filtra e si evapora. La solanina pura si depone.

Il signor Otto la trassé dai germi dei pomi di terra. Si trattano con acqua inacidita d'acido solforico; si precipitano gli acidi solforico, fosforico e la materia estrattiva coll'acetato di piombo. Si aggiunge poi al liquore quasi scolorato del latte di calce in leggiero eccesso, che determina un deposito che si raccoglie e si fa bollire coll'alcool ad 80 centesimi. Coll'evaporazione di questo si ottiene la solanina gregia purificata con replicate dissoluzioni nell' alcool.

Questa sostanza è bianca, polverosa, perlata, senz'azione sui fogli di curcuma; torna a far azzurra la carta di tornasole arrossata cogli acidi. Se si tratta colla potassa caustica produce un po' di vapori ammoniacali; ma colla distillazione secca dell'idroclorato di solanina si ottiene un liquido oleoso, che trattato coll'idrato di calce produce del gaz ammoniaco in quantità notevolissima.

Essa si discioglie facilmente negli acidi, è precipitata da queste dissoluzioni da basi più energiche. La maggior parte dei sali di solanina lasciano all'evaporazione una massa simile alla gomma; il solfato solo si dilata a guisa dei cavolifiori.

L' azione sua sull' economia animale la colloca fra i veleni narcotici acri. Due o tre grani di solfato di

solanina fanno morire un coniglio in poche ore. Essa paralizza i membri posteriori di questi animali; basta anche nutrire le bestie cornute con lavature provenienti di pomi di terra fioriti per produrre questa specie di paralisia.

Lo solanina fu analizzata dal signor Blanchet; essa era privata della sua acqua di cristallizzazione, che ne forma presso a poco il decimo; contiene:

Carbonio	62, 0
Idrogeno	8, 9
Azoto	1, 6
Ossigeno	27, 5
	100, 0

Ciò che darebbe la formola $C^{168} I^{136} Az^{2} O^{18}$, che sarà difficilmente adottata, fintanto che non si sarà constatata con una verificazione attenta.

Emetina.

3368. Il sig. Pelletier ha tratta questa base dall' ipecacuana, trattando questa radice polverizzata coll'etere e poi coll'alcool bollente. L'etere solleva una materia grassa. L'alcool discioglie il principio attivo. Si evapora quest'ultimo liquido, se ne separa una materia grassa che esso abbandona, e si tratta colla magnesia che precipita l'emetina impura. Lavato il deposito ad acqua fredda, e ripreso coll'alcool bollente, abbandona l'emetina, che si ritrova coll'evaporazione. La si scioglie nell'acqua acidulata; si tratta il liquido col carbone animale e di nuovo si precipita l'emetina. Le acque delle lavature ne contengono sempre, che si possono raccogliere con convenienti manipolazioni.

Il sig. Berzelius tratta direttamente l'ipecacuana coll'acqua spruzzata d'acido solforico; precipita in seguito l'emetina colla magnesia.

Questa base si colora all'aria, e non fu mai ottenuta sotto forma cristallina. Possede una reazione alcalina ed un sapor amaro. Fondesi verso 50° c. È insolubile nell'etere, si discioglie l'alcool. L'acqua fredda non ne scioglie che alcune traccie, ma l'acqua bollente ne prende una certa quantità.

Unendosi agli acidi, l'emetina forma dei sali che non sono mai neutri e che si ponno cristallizzare completamente. Si rappigliano in masse gommose. Quasi tutte sono solubili, l'acido gallico e il concino formano precipitati bianchi nelle soluzioni d'emetina.

Questa base ed i suoi sali solubili possedono in altissimo grado la facoltà d'eccitare il vomito. Un decimo di grano basta alcune volte a produr quest'effetto.

È probabile che l'emetina pura non sia conosciuta e che questa base trattata coi processi per mezzo dei quali il sig. Couerbe pervenne a sviluppare la veratrina e la delfina, presenterebbe proprietà più distinte. Tutto induce a pensare che racchiuda parecchi prodotti nello stato in cui la conosciamo.

Nicotina.

Vauquelin, *Ann. de chim.* t. LXXI, p. 137.

Possel e Rinmann, *Mag. farm.* t. XXIV, p. 139.

Unverdorben, *Ann. Poggend.* t. VIII, p. 399.

3369. Vauquelin, aveva tentata nel 1809 un'analisi del tabacco fresco, e vi aveva riscontrato l'esistenza di un prodotto oleoso, acre ed odorante, al quale attribuiva le principali proprietà del tabacco. Quest'olio era alcalino e non si ritraeva alla distillazione se non quando vi s'aggiungeva un alcali o prodotto che vi si trova sommesso.

I sigg. Possel e Rinmann hanno ripetuto queste esperienze ed hanno esaminato le foglie delle *nicotiana tabacum, rustica, macrophylla* e *glutinosa*, che hanno dato una base novella interessantissima; la *nicotina*. Indipendentemente da questo nuovo prodotto, il tabacco contiene della nicozianina, materia analoga alla canfora o agli olii volatili cristallizzabili.

Il tabacco non contiene un millesimo di nicotina. Si conoscono parecchi processi per estrarlo.

a) Si fa bollire il tabacco secco con dell'acqua acidulata coll'acido solforico e si evapora la decozione. Il residuo ripreso coll'alcool gli cede il solfato di nicotina. Si concentra il nuovo liquore, vi si aggiunge della calce spenta e si procede ad una distillazione accurata. Ciò fornisce dell'acqua carica d'ammoniaca e di nicotina.

Agitando questo liquore coll'etere, s'impadronisce della nicotina. Il residuo acquoso versato nella storta e sommesso ad una novella distillazione col miscuglio calcare, si carica d'un'altra quantità di nicotina che abbandona ancora all'etere.

Quando l'etere è sufficientemente carico, si dissecca agitandolo con del cloruro di calcio, si decanta e lo distilla. La nicotina resta nella storta.

b) Quando si trattano delle foglie fresche se ne estrae il succo. Lo si deterge e lo si concentra. Aggiungendovi della calce spenta, distillando con precauzione, poi riprendendone le acque distillate coll'etere, si procura la nicotina.

c) Trattato col primo di questi processi, il seme del tabacco dà lo stesso prodotto.

Si può separare la nicotina e l'ammoniaca saturandole coll'acido solforico, evaporando a secco e riprendendo coll'alcool assoluto, che discioglie il solfato di nicotina, senza toccare il solfato d'ammoniaca. Si decompone in seguito il solfato di nicotina col barite, che mette la nicotina in libertà. Ciò si ha coll'evaporazione del liquore.

3370. La nicotina ottenuta con semplice evaporazione dei liquori eterei od alcoolici che la rinchiudono, offre l'aspetto o la consistenza del mele. Ma riscaldata a bagno d'olio a 146°, distilla lentamente, e possiede le proprietà seguenti.

È liquida, trasparente, incolora, d'un odore acre, piccante e disaggradevole, simile quasi al tabacco, d'un sapore acre e caustico. A 6° al disotto di zero, è ancora liquida, e moltissimo alcalina. A 100° emette vapori bianchi, alcalini. A 240° si decompone coll'ebollizione, diventa bruna e perde la sua agrezza. Esposta all'aria, s'abbruna e s'altera; s'infiamma difficilmente; ma ponendovi un lucignolo si abbrucia come un olio grasso.

L'acqua la scioglie in tutte le proporzioni; l'etere ne toglie molto all'acqua. L'olio di trementina poco ne scioglie, l'olio d'amandole la discioglie.

L'iodio la colora in giallo, poi in rosso cremisi; l'acido nitrico concentrato la decompone.

È velenosissima.

Questa base forma sali che hanno un sapore di tabacco caustico ed acre. Sono incolori, solubili nell'alcool e nell'acqua, insolubili nell'etere. Il solfato è incristallizzabile, il fosfato rassomiglia alla colesterina, l'ossalato ed il tartrato cristallizzano, l'acetato dà un siroppo senz'ombra di cristalli. L'acetato forma col sublimato corrosivo un sale doppio, bianco e a fiocchi. Col cloruro di platino dà un precipitato giallo e granuloso, solubile nell'olio bollente.

La nicotina, come si vede, è stata poco studiata. È difficile non concepire qualche sospetto su la presenza dell'ammoniaca libera nei prodotti che si studiarono, siccome nicotina pura.

Dirò altrettanto della conina, materia analoga alla nicotina, tratta dalla cicuta, con gli stessi processi, il che dispensa dall'entrar qui sul suo conto nei dettagli che troveranno luogo altrove, se la sua esistenza si conferma.

FINE DEL QUINTO VOLUME.

INDICE DELLE MATERIE

CONTENUTE NEL VOLUME QUINTO.

CAPITOLO IX.

CAPITOLO X.

CAPITOLO XI.

CAPITOLO XII.

CAPITOLO XIII.

CAPITOLO XIV.

CAPITOLO XV.

CAPITOLO XVI.

CAPITOLO XVII.

CAPITOLO XVIII.

CAPITOLO XIX.

Tav. 58.

Fig. 5.

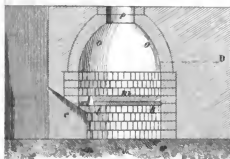
Taglio secondo la linea G.H.

...tagli verticali

Fig. 6.

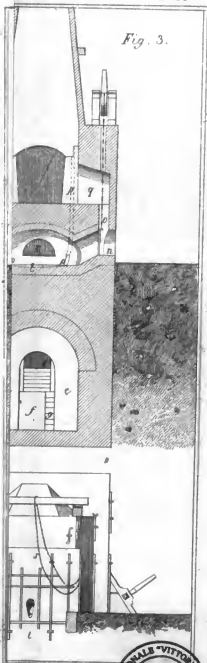
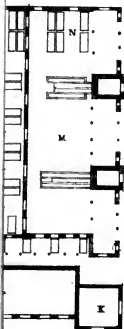
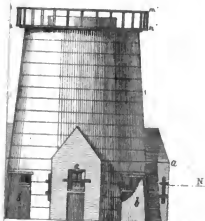



Fig. 7.

Tav. 60

Fig. 3.

N
M
K

Fig. 7.

...ato su la E F.

C M

K

a

C M

Tav. 64.

Fig. 2.

... orizzontale su la X Y.

F

I

F

Z

I

3 4 5 6 7 8 9 m. Metri

Tav. 65

H
G
Piedi
D
Fig. 1.
Alzato
J
K
J

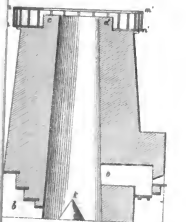
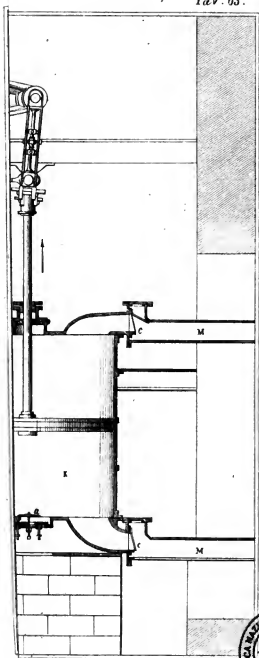
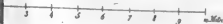
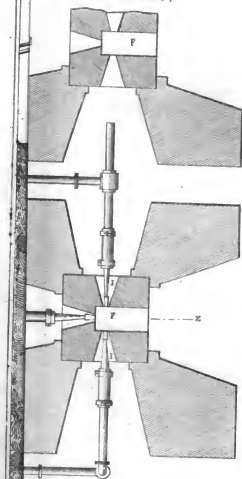
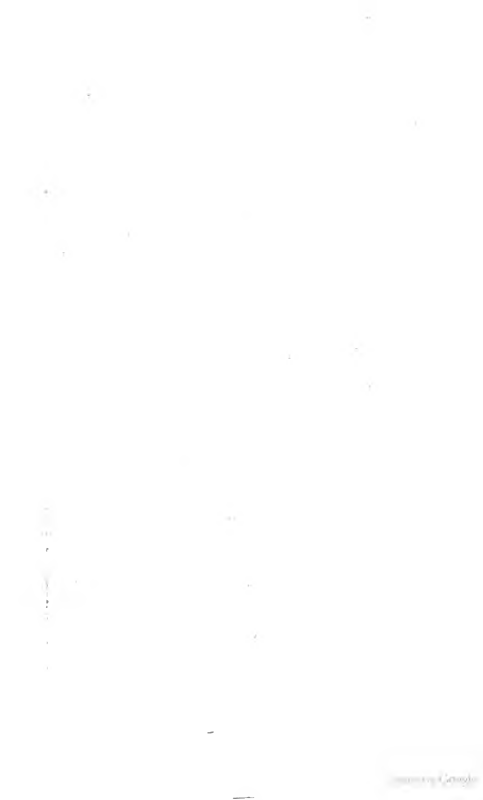
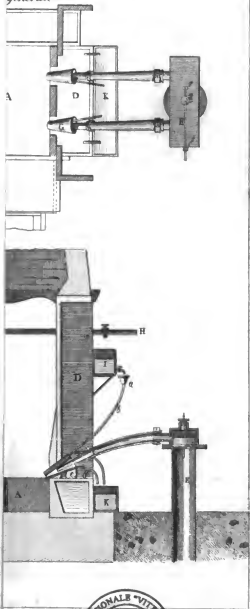
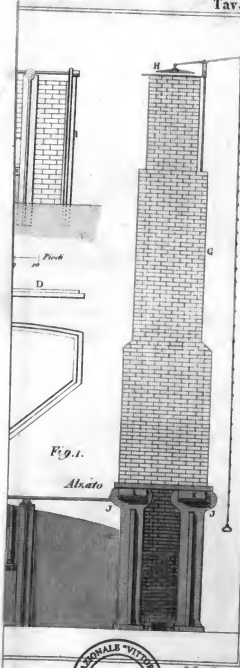
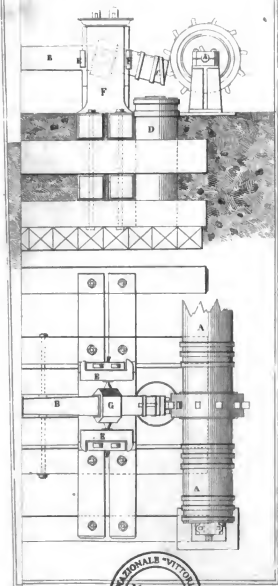



Fig. 5
B
E
F
D
A
E
B
G
E
A
F. Naymiller inc.

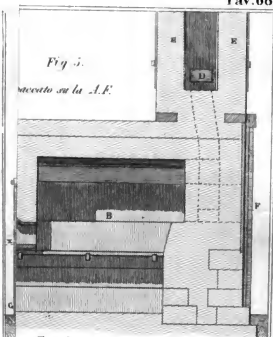
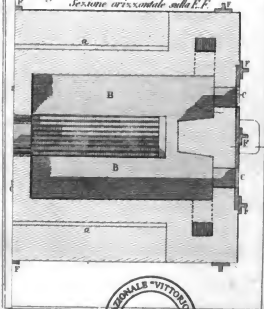
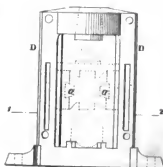
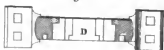
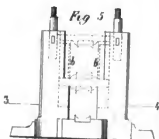
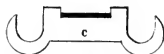
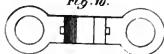
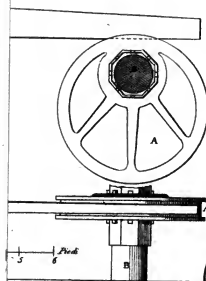



Fig. 5.
...acato su la A.F.
Fig. 6 Sezione orizzontale sulla E.F.

IL FERRO.

E IL FERRO .

4 *Sezione*

Pianta

Bocards)

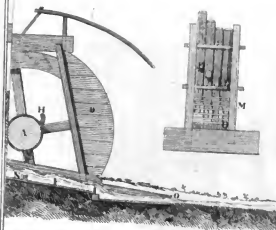
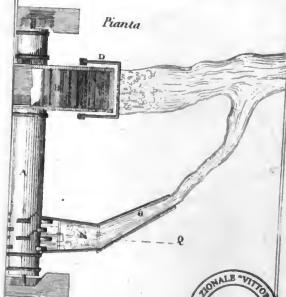
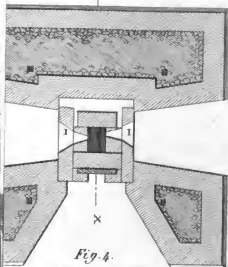
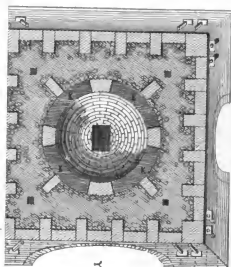



Fig. 3. Spaccato su la RS
Y
X
I
I
Fig. 4.
Spaccato su la TV

g
e
f

3.
P
T
C
s
d
d
A

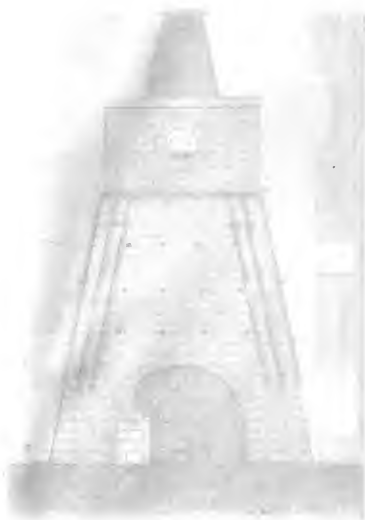
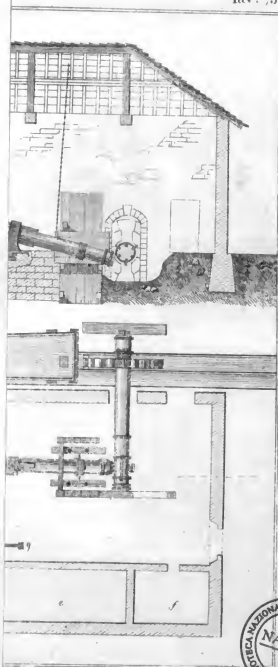
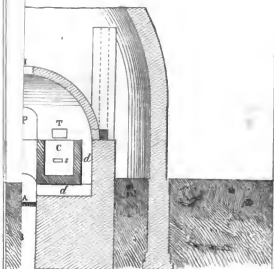



Fig. 4.
Fig. 5.
Spaccato su la XY
a